

КРАЙ ОПТИЧНОГО ПОГЛИНАННЯ НЕКРИСТАЛІЧНИХ НАПІВПРОВІДНИКІВ As_xSe_{1-x} ПРИ $x = 0 \div 0.15$

В.В.Мікла, В.Ю.Сливка, І.П.Михалько, Ю.Ю.Надь

Ужгородський державний університет, 294000, Ужгород, вул. Волошина, 54

Приводяться результати експериментального дослідження оптичного поглинання некристалічних напівпровідників на основі селену. При аналізі поведінки оптичного поглинання основну увагу зосереджено на спектральній області за краєм Урбаха. Встановлено, що для аморфних As_xSe_{1-x} справджується закон Тауца. Виявлена немонотонність зміни характерних параметрів зі складом. Результати інтерпретуються з позицій моделей, що враховують структурне розупорядкування.

Вступ

На протязі останніх трьох десятиріч некристалічні матеріали на основі селену пройшли переконливий шлях – від майже повної невідомості (адже ґрунтовні систематичні наукові дослідження цих об'єктів розпочалися з 70-х років) до завоювання міцної позиції на технологічному ринку. Області використання і перелік пристроїв на базі цього багатофункціонального напівпровідникового матеріалу множаться з кожним роком.

Вивчення некристалічних напівпровідників на сьогодні складає одну з найбільш активних і атрактивних областей фізики конденсованого стану. Безперечно, що ефективним стимулом для фундаментальних досліджень некристалічних матеріалів є технологічні перспективи. Ці матеріали вдало поєднують відносну простоту технології їх одержання, класичні напівпровідникові властивості з наявністю цілої низки унікальних явищ та ефектів [1-6].

Наукова література містить великий об'єм інформації щодо краю Урбаха в некристалічних напівпровідникових речовинах, зокрема в склах $As - Se$ [1,4,7]. Область поглинання вище урбахівського краю досліджена значно менше, хоч емпіричний закон Тауца [8] можна вважати майже настільки ж універсальним для аморфних матеріалів. У більшості випад-

ків, зокрема нахил краю поглинання у представленні Тауца ігнорується, не зважаючи на те, що окремі параметри, які можна визначити на основі згаданих представлень дають можливість розрахувати абсолютне значення оптичного поглинання при різних енергіях.

Нагальна необхідність вивчення фізичних властивостей зазначених складів обумовлена причинами як чисто фундаментального плану (мається на увазі, що оптичні властивості, зокрема край поглинання для них майже не вивчений), так і реальними перспективами їх практичного використання в системах оптичного запису інформації (електрофотографія, голографія, тощо).

Зразки та методика експерименту

Склоподібні зразки виготовлялися за стандартною методикою сплавлення елементарних компонентів високої чистоти у вакуумованих кварцевих ампулах [4,9]. З синтезованих склоподібних матеріалів отримували аморфні шари методом термічного випаровування у вакуумі. Як склоподібні зразки, так і аморфні плівки контролювалися на предмет хімічного складу. Відхилення останнього від вихідного складу масивних стекел, як показали дослідження методами рентгеноспектрального аналізу та рентгенівської фотоелектронної спектроскопії, не перевищу-

ють 0,5 ат. %. Товщина аморфних плівок визначалася з допомогою інтерференційного мікроскопу МІІ – 4.

Оптичне пропускання вимірювалося по стандартній методиці [8]. Окремі виміри були проведені з використанням монохроматора типу Zeiss MM 12. Спектральний діапазон досліджень складав $200 \div 1200$ нм. Ширина зони монохроматора витримувалася нижче 0.01 еВ, що вважалося достатньо адекватним для аморфних матеріалів з менш різкими краями, порівняно з відповідними кристалами. Спектр пропускання для кожного зразка вимірювався починаючи від довжин хвиль, що відповідають пропусканню 0.001 %; наявність інтерференції в довгохвильовій частині спектру була використана для визначення оптичної довжини шляху.

Абсолютні значення порядку інтерференційних смуг визначались лише для найтонших зразків. Спектральна область нижче 15 % рівня пропускання використовувалася для визначення оптичного поглинання α згідно співвідношення

$$T = (1-R)^2 \exp(-\alpha d) / [1 - R^2 \exp(-2\alpha d)] \quad (1)$$

де T – пропускання, R – відбивання, α – коефіцієнт поглинання, d – товщина зразка. Значення R було взяте ≈ 0.27 (що відповідає показнику заломлення $n=3.2$). Похибка при користуванні $n=3.2$, складає менше ± 0.2 для складів і енергій фотонів, про які йде мова у даній роботі. Результуюча похибка значень поглинання не перевищує 6 %. Інтервал пропускання $0.01 \div 15$ % відповідає $1 < \alpha d < 8$. Комбінуючи результати для зразків різних товщин можна розширити відповідний діапазон коефіцієнту поглинання в декілька разів. Для досліджених зразків діапазон значень коефіцієнту поглинання складав $6 \cdot 10^3 \div 9 \cdot 10^4$ см⁻¹, і в жодному випадку був не менше одного порядку.

З метою виявлення можливої кореляції між оптичним пропусканням (поглинанням) та електрофізичними властивостями на діаграмах «властивість - склад» було

проведено вимірювання окремих фотофізичних та фізико-хімічних характеристик некристалічних матеріалів системи As(Sb)-Se.

Експериментальні результати та їх обговорення

Насамперед слід зауважити, що для переважної більшості аморфних шарів (незалежно від їх хімічного складу та методу приготування), характерним є хороше узгодження із відомим законом Тауца [10]

$$\alpha h\nu = c(h\nu - E_\tau)^2, \quad (2)$$

де E_τ – зона Тауца, c – const, що відображає наскільки круто зростає поглинання з енергією.

Результати вимірювань $\alpha \sim f(h\nu)$, проведених при кімнатній температурі для термічно напилених та склоподібних зразків a-Se, представлені на рис.1.

Одержані результати дослідів добре узгоджуються з відповідними результатами Девіса та Фелті [11-14]. Надійно встановлено, що край поглинання вихідних плівок a-Se лежить при менших енергіях фотонів, ніж у відповідних аморфних чи склоподібних плівках. Інакше кажучи, дані оптичних досліджень свідчать, що аморфні плівки As_xSe_{1-x} , виготовлені термічним напиланням і в наступному відпаленні при відповідній температурі ($T_B < T_g$) а також тонкі шари, одержані із злитків скла методом пресування, знаходяться найближче до об'ємного вихідного склоподібного матеріала. Це досить вірогідно і узгоджується з технологією одержання, оскільки встановлено, що в процесі виготовлення тонких шарів методом гарячого пресування матеріал зазнає охолодження від температури, близької температурі плавлення T_m , до значень T суттєво нижчих температури розм'якшення T_g , за порівняно короткий проміжок часу (~ 100 мс).

Нами встановлено, що рівняння (2) застосовне для всіх складів склоподібних плівок, починаючи від $As_{0.02}Se_{0.98}$ аж до $As_{0.5}Se_{0.5}$. Типові результати наведено на рис.2. Як виявляється, значення оптичної щільності E_τ і нахил кривих Тауца $[(\alpha h\nu)^{1/2}$

$\sim f(h\nu)$ зменшується при збільшенні вмісту миш'яку. Таким чином, це ніби загальна тенденція для широкого концентраційного інтервалу. Зразки більшої товщини для значної кількості складів вказують на відхилення від рівняння (2) при енергіях, дещо вищих E_T , що свідчить про перехід до експоненціальної форми поглинання. Практично для всіх складів за винятком складів з $x < 0.03$, не спостерігалось відхилення від квадратичної залежності при найвищих значеннях поглинання, які були виміряні в даній роботі.

Інтервал енергій ΔE_T , в межах яких справджується закон Тауца, складає $\Delta E_T \geq 0.3$ еВ. Необхідно додати, що верхня межа енергій фотона, до якої виконується згаданий закон, зростає з вмістом миш'яку. Так, для аморфних плівок $As_{0.4}Se_{0.6}$ це значення може сягати аж до ~ 3.4 еВ. Слід також зауважити, що енергія фотонів, при якій починається перехід до експоненціальної залежності, дещо перевищує E_T (\sim на 0.05 еВ).

Se є відомим винятком з закону Тауца і в широкому інтервалі енергій падаючих фотонів для нього є типовою лінійна залежність:

$$\alpha h\nu = c_1(h\nu - E_1), \quad (3)$$

де $c_1 - \text{const}$, E_1 - екстрапольоване значення оптичної щільності. Так, зокрема, поглинання зразків чистого Se, виготовлених методом пресування, описується лінійним

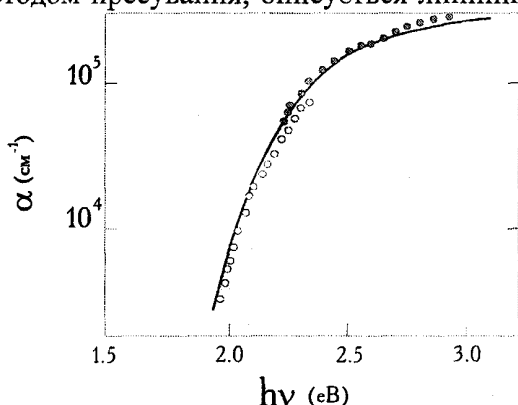


Рис.1. Край поглинання аморфного Se.

законом від значень $h\nu$, близьких до E_1 , аж до найвищих $h\nu$, при яких оптичне пропускання ще піддається вимірюванню (~ 2.4 еВ). Для аморфних плівок, одержаних вакуумно-термічним напиленням, крива поглинання поводить себе згідно з рівнянням (3) до ~ 2.9 еВ, а при вищих значеннях $h\nu$ стає дещо суперлінійною. Аморфні плівки та об'ємні зразки $As_{0.01}Se_{0.99}$, $As_{0.02}Se_{0.98}$ також підлягають лінійному спектральному правилу, проте в більш обмеженому енергетичному інтервалі – $2.20 \div 2.45$ еВ. Введення миш'яку в кількості > 2 ат.% в чистий селен спричинює чітко виражений перехід від "аномальної" лінійної залежності типу (3) до залежності, що описується законом Тауца.

Експериментальні дані для $a-As_xSe_{1-x}$ ($0 < x < 0.02$) можна представити і у вигляді рівняння (2), хоч і в досить вузькому енергетичному інтервалі між лінійною та експоненціальною ділянками. В такому випадку ми маємо порівняно малочисельну кількість експериментальних точок, проте E_T і C , які одержані з цих графіків, досить добре корелюють з відповідними величинами, що отримані екстраполяцією для масивних склоподібних зразків з більшим вмістом As.

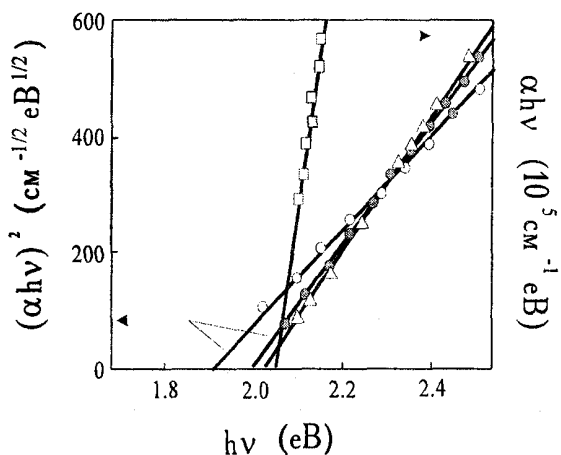


Рис.2. Криві оптичного поглинання чистого Se (\square) та As_xSe_{1-x} , представлені в лінійному та квадратичному масштабі. $x=0.02$ - Δ , $x=0.04$ - \bullet , $x=0.09$ - \circ .

Поглинання склоподібних зразків цього Se описується лінійною залежністю (3) в інтервалі енергій від екстрапольованої E_T до найвищих значень, тобто 2.4eV. Для напилених плівок Se (одержаних методом вакуумно-термічного напилення) крива поглинання описується залежністю (3) аж до 2.9eV і стає дещо суперлінійною при більших енергіях. Введення миш'яку (сурьми) в кількості $>1\text{at.}\%$ в чистий селен спричинює чітко виражений перехід від «аномальної» лінійної залежності типу (3) до залежності, що описується законом Тауца.

Величини екстрапольованої зони E_T і E_1 , усереднені для багатьох склоподібних зразків складають 1.94eV і 2.04eV. Для термічно напилених плівок ці значення знаходяться \sim на 0.02eV нижче, що є цілком закономірним.

На рис.3 показано варіацію «зони Тауца» в залежності від вмісту миш'яку. Експериментальні дані взято для $T_{\text{кімб}}$. Загалом оптична зона E_T спадає практично лінійно із збільшенням вмісту миш'яку до значень $\sim 40\text{at.}\%$ і має основний мінімум /на концентраційній залежності $E_0 \sim f(\text{at.}\% \text{As})$ / в області $42 \div 43\text{at.}\%$. Слід також зауважити на наявність певної немонотонності (певного роду сингулярності) згаданого параметру при $\sim 4 \div 6\text{at.}\% \text{As}$. Проведений нами аналіз дозволив встановити, що концентраційна залежність параметру «зона Тауца» по своїй зовнішній формі досить добре «відтворює» поведінку ізоабсорбційних кривих в залежності від вмісту миш'яку при значеннях $\alpha < 10^4 \text{cm}^{-1}$. Що стосується ізоабсорбційних кривих для вищих значень α ($>5 \cdot 10^4 \text{cm}^{-1}$), то на останніх прослідковується певна сингулярність в околі $4 \div 6\text{at.}\% \text{As}$.

Доречним, як на наш погляд, видається порівняння вищенаведених результатів з даними інших аморфних систем. Так, для аморфного миш'яку повідомляється [12,13] значення $E_T=1.2\text{eV}$.

Схожа композиційна залежність E_T притаманна і некристалічним зразкам системи Sb-Se з тією лише різницею, що для останньої подібна особливість спостерігається в інтервалі складів, що містять $2 \div 3\text{at.}\% \text{Sb}$.

Як і для більшості некристалічних селенідів, для досліджуваної системи As-Se спостерігається зменшення величини «зони Тауца» та нахилу відповідної залежності із ростом температури. Це закономірно наводить на думку про можливість існування спільної фокальної точки, в якій мали б перетинатися відповідні залежності (криві) при екстраполяції в область високих енергій. Наголосимо, що таке питання заслуговує на окреме детальне висвітлення. Як показали розрахунки, для випадку досліджуваних некристалічних селенідів миш'яку справджується співвідношення [11,13]

$$E_T(T)=E(0)(1-\phi T), \quad (4)$$

де $\langle \phi \rangle = (3.1 \pm 0.3) \cdot 10^{-4} \text{K}^{-1}$, незалежно від хімічного складу. Параметр $E(0)$ відповідає екстраполяції до 0 K лінійної ділянки $E_T \sim f(T)$. Як і слід було очікувати, значення параметру $\gamma = dE_T/dT$, одержане в даній роботі, виходить дещо заниженим у порівнянні з аналогічними даними роботи [12]. Розраховане нами значення γ для чистого Se складає $7.5 \cdot 10^{-4} \text{eV} \cdot \text{K}^{-1}$. Є певні підстави вважати, що електрон-фононна взаємодія послаблюється із зменшенням величини оптичної щільності. Останнє досить добре корелює з фактом зменшення нахилу кривих Тауца при зростанні температури.

Розглядаючи оптичне поглинання в некристалічних напівпровідниках, зокрема в селені та селенідах, не можна обминути питання про край Урбаха. Розгляд доцільно розпочати з елементарного селену, мотивуючи це не лише відносною нескладністю структури цього матеріалу, але і порівняно великим об'ємом експериментальних даних [1,17-19].

Край фундаментального поглинання (експоненціальна ділянка) аморфного се-

лену може бути описаний добре відомим співвідношенням

$$\alpha = 7.35 \cdot 10^{-12} \exp(h\nu/0.058\text{eV}) \text{ см}^{-1} \quad (5)$$

Хоча прослідковується незначна розбіжність з даними окремих авторів (див., напр. [1,4]), ми пояснюємо цей факт відмінністю чистоти вихідного матеріалу та самої технології одержання аморфних шарів і наступної їх обробки (відпалу). На рис.4 наведено криві оптичного поглинання аморфних $\text{As}_x\text{Se}_{1-x}$. Зауважимо, що зображено лише частину експоненціальної ділянки залежності $\alpha \sim f(h\nu)$ (для досліджуваних композицій остання займає діапазон $1 \cdot 10^4 \div 3 \cdot 10^2 \text{ см}^{-1}$). Як чітко видно з цих експериментів, введення миш'яку (збільшення концентрації пніктогена) призводить до майже паралельного зсуву експоненціальної ділянки в низькоенергетичну область спектру.

Експоненціальна ділянка оптичного поглинання для досліджуваних зразків узгоджується з відомим емпіричним співвідношенням

$$\alpha = \alpha_0 \exp[(h\nu - E_0)/\sigma], \quad (6)$$

де α_0 і E_0 є сталими для конкретного матеріалу, а через σ позначено нахил відповідної ділянки. Згідно з нашими даними межі, в яких зазнає змін параметр σ (останній приймається за міру розупорядкування), складають $40 \div 60$ меВ. Якщо притримуватися точки зору, запропонованої автором роботи [16], то температурна незмінність нахилу (при $T < T_{\text{крит}}$) з необхідністю свідчить про структурні зміни, які дають протилежний ефект по відношенню до термічно-індукованого розупорядкування

$$\sigma = A_k(T^* + \theta) \quad (7)$$

тут A є силовою сталою і водображає взаємодію між коливаннями ґратки і електронами, k - стала Больцмана, T^* - ефективна температура і θ - структурний фактор. Згідно аналізу, θ має включати і фактор, що змінюється в протилежному напрямку.

Окрім цього, зміна нахилу урбахівських залежностей (параметр σ) із складом

/на діаграмі “нахил краю Урбаха - склад” основний мінімум припадає на стехіометричний склад/ обумовлена саме температурно-незалежною частиною θ . Таким чином, параметр θ є мірою структурного розупорядкування.

Можливе і інше пояснення, а саме з позицій моделі Аббе-Тойодзави [15]. В цьому випадку, урбахівський нахил σ залежить тільки від термічного і структурного розупорядкування; водночас зміни E_T можуть бути також викликані “хімічним” та координаційним ефектами відповідних ковалентних зв'язків між атомами, що формують структурну сітку матеріалу.

Зазначимо, що на діаграмах типу “властивість-хімічний склад”, окрім вже розглянутих оптичних характеристик, певні немонотонності (особливості) спостерігаються і для фізико-хімічних властивостей та параметрів. Так, при введенні миш'яку в склоподібний селен температура розм'якшення T_g на початковій ділянці зростає лінійно з вмістом миш'яку, а при подальшому збільшенні x в $\text{As}_x\text{Se}_{1-x}$ ($x \geq 0.08$) відбувається перехід до сублінійної зміни T_g знаходиться у певній відповідності з даними [14]. На залежності густини та мікротвердості від хімічного складу також зафіксовано чіткий мінімум в околі ~ 6 ат.%. Зауважимо, що зміна електрофізичних параметрів також свідчить про певну немонотонність. Так, провідність на постійному струмі і її передекспоненціальний множник мають мінімальне значення в цьому концентраційному інтервалі; енергія активації провідності також змінюється немонотонно. Схожа композиційна залежність E_T та окремих фізико-хімічних і електрофізичних властивостей (параметрів) притаманна і зразкам системи Sb-Se.

Оптична щільність E_T та споріднені з нею інші оптичні параметри визначаються головним чином ближнім порядком (тобто нормальною, не порушеною, конфігурацією ковалентних зв'язків). В некристалічних халькогенідах $\text{As}_x\text{Se}_{1-x}$ зона провідності формується антизв'язуючими станами, валентна зона своїм походжен-

ням зобов'язана I-р-станам. Для досліджуваних матеріалів ширина зони провідності зростає з ростом x . Скоріш за все це наслідок ефектів ближнього порядку, які супроводжують зменшення атомного об'єму. Враховуючи той факт, що енергії зв'язків As-As, As-Se і Se-Se (2.07, 2.26 і 2.14 eV відповідно) відрізняються відносно мало, варіацію параметру E_T із складом, спостережану нами в зразках системи As_xSe_{1-x} , пояснити виключно зміною енергій ковалентних зв'язків досить проблематично. Саме тому, враховуючи одержані експериментальні результати та на основі порівняння з даними інших авторів (коли таке порівняння можливе) [20,21], ми інтерпретуємо концентраційну залежність оптичної щільності на-

ступним чином. В області відносно незначних концентрацій As ($0 \div 3$ ат.%) певне зменшення E_T відбувається головним чином за рахунок зміни ближнього порядку. В інтервалі $0.04 \leq x \leq 0.10$ помітне зменшення оптичної щільності відображає зменшення відстані між ланцюжками.

Таким чином, результати досліджень оптичних, фотофізичних [22-24] та фізико-хімічних властивостей в залежності від вмісту миш'яку вказують на їх кореляцію. Причиною такої поведінки можуть бути певні зміни локальної структури із складом, що відбувається немонотонним чином. Конкретизація цих змін вимагає додаткових досліджень.

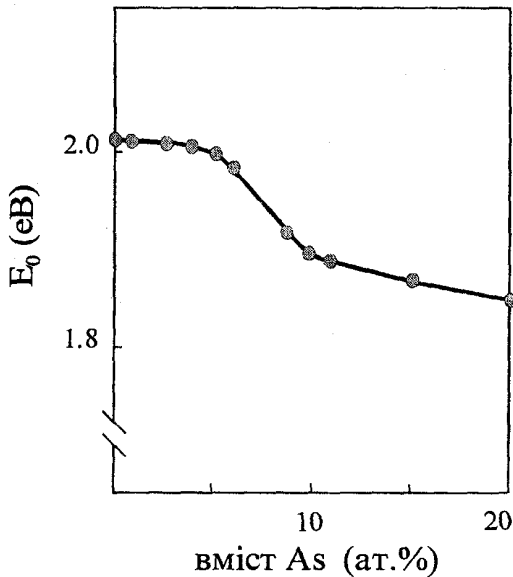


Рис.3. Композиційна залежність оптичної щільності аморфних As_xSe_{1-x} .

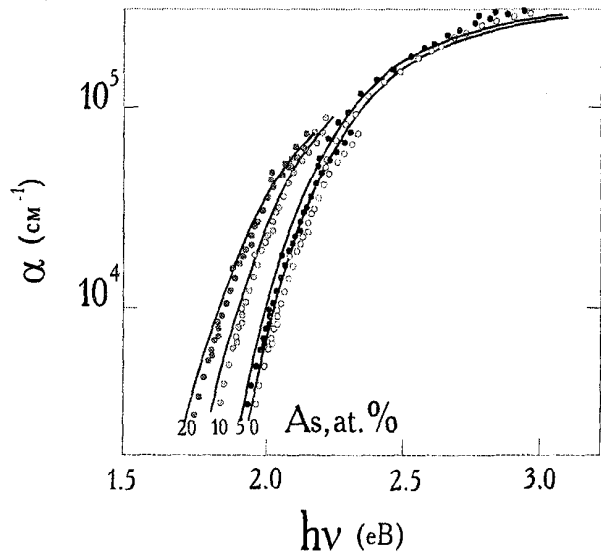


Рис.4. Оптичне поглинання аморфних As_xSe_{1-x} в спектральній області Урбаха

Висновки

Досліджено край оптичного поглинання некристалічних напівпровідників системи As-Se в області складів з малим вмістом миш'яку та встановлено закономірний зсув експоненціальної ділянки з вмістом As. Показано, що практично для всіх складів дослідженого інтервалу (0 – 20 ат

% As) справджується закон Тауца, за винятком чистого селену. Досліджено концентраційну залежність ширини оптичної щільності та виявлено певні сингулярності в ній, що пов'язується з немонотонністю зміни локальної структури в околі цих складів.

1. .Мотт, Э.Дэвис ,Электронные процессы в некристаллических веществах, М., Мир (1982).
2. Аморфные полупроводники и приборы на их основе/ под. ред. Й. Хамакавы, М., Металлургия (1986).
3. А.Меден, М.Шо, Физика и применение аморфных полупроводников, М., Мир (1991).
4. А.Фельц, Аморфные и стеклообразные неорганические твёрдые тела, М., Мир (1986).
5. S.O.Kasap, Photoreceptors: The selenium alloys// Handbook on imaging materials/ Ed. A. Diamond/ New York, Marcel Dekker (1991) p. 329-376.
6. J.Rowlands, S.Kasap, Amorphous semiconductors ushers in digital x-ray imaging, Physics Today, **11**, p. 24-30 (1997).
7. G.A.Connell, Optical properties of amorphous semiconductors. in: Amorphous semiconductors (Ed. by M. Brodsky), Springer, Berlin (1980) p. 73-111.
8. J.Tauc, Amorphous and liquid semiconductors (Ed. by J.Tauc), Plenum, London (1974) p. 159-181.
9. З.У.Борисова, Химия стеклообразных полупроводников, Л., ЛГУ (1972).
10. J.Tauc, Mater. Res. Bull. , **5**, p. 721-731 (1970).
11. J.Tauc, Absorption adge in amorphous semiconductors. in: Proc. 5th Intern. Conf. Amorph. and liquid semicond. (eds. Stuke J. and Brenig H.), London, Taylor & Francis (1974).
12. C.H.Hurst, E.H.Davis, J. Non-Cryst. Solids, **16**, p. 343-354 (1974).
13. K.Hulls, F.M.McMillan, J. Non-Cryst. Solids, **15**, p. 357-385 (1974).
14. M.B.Mayers, E.J. Felty, Mater. Res. Bull., **2**, p.535-540 (1967).
15. S.Abe, Y.Toyozaawa, in: Amorphous Semiconductors (Ed. Y. Hamakawa) (1983), Tokyo: Ohm.
16. J.Ihm , J. Phys. C.: Sol. State Phys., **18**, p. 4741-4751(1985).
17. E.Gerlach, P.Grosse, The physics of selenium and tellurium, New York: Springer, (1979).
18. A.J.Leadbetter, A.J.Appling, J. Non-Cryst. Solids, **72**, p. 250-268 (1985).
19. Selenium / Ed. R.A.Zingaro, W.C. Cooper., New York: Van Nostrand, (1974).
20. T.Wagner, S.O.Kasap, Phil. Mag., **B74**, p. 667-680 (1996).
21. T.Wagner, S.O. Kasap, J. Mater. Res., **12**, p.1892-1899 (1997).
22. V.I.Mikla, A.V.Mateleshko, V.V.Mikla, Yu.Yu.Nagy, J. Non-Cryst. Solids, **246**, p.46-53 (1999).
23. V.I.Mikla, Yu.Yu.Nagy, V.V.Mikla, A.V.Mateleshko, Вісник Ужгородського університету, серія-Фізика, **2**, с.49-53(1998).
24. V.I.Mikla, Yu.Yu.Nagy, V.V.Mikla, A.V.Mateleshko, Materials Science & Engineering, **B 56**, p.1-5 (1998).

OPTICAL ABSORPTION IN NON-CRYSTALLINE SEMICONDUCTORS As_xSe_{1-x} WITH $x=0\div 0.15$

V.V.Mikla, V.Yu.Slivka, I.P.Mikhalko, Yu.Yu.Nagy

Uzhgorod State University, 294000 Uzhgorod, Voloshina st. 54

Experimental investigations of optical absorption in amorphous selenium-based non-crystalline semiconductors are considered. The main accent is on the spectral region above the Urbach tail. It is established that for these materials the optical absorption obeys the Tauc low. The results are interpreted in terms of models which consider structural desordering.