

Особливості оптичних властивостей халькогенідних стекел та сильно дефектних монокристалічних халькогенідних сполук групи $A^{II}B^{VI}$

У статті досліджено особливості оптичних властивостей халькогенідних стекел та сильно дефектних монокристалічних халькогенідних сполук $A^{II}B^{VI}$. Показано, що, незважаючи на різну природу порушення періодичності потенціальної енергії електрона в дефектних кристалічних тілах і стеклах, характер оптичних електронних переходів у ділянці власного поглинання світла однаковий, про що свідчить виконання правила Урбаха для цих двох систем.

Ключові слова: склоподібні сплави, оптичне поглинання, правило Урбаха.

Постановка наукової проблеми та її значення. Склоподібні та монокристалічні сполуки $A^{II}B^{VI}$ знаходять широке застосування в різних системах фотореєструючої і сенсорної техніки, нелінійної оптики. Оптимізація їхніх функціональних характеристик для роботи в селективних і змішаних зовнішніх полях – теплових, оптичних, радіаційних – як правило, неможлива без розуміння фундаментальних закономірностей впливу атомного безладу на енергетичну структуру та фізичні властивості невпорядкованих твердих тіл. Одним із найважливіших факторів, що визначають комплекс спектрально-температурних параметрів таких матеріалів, є поведінка власного краю оптичного поглинання (ОП) у широкому діапазоні температур, яке підкоряється правилу Урбаха. При цьому формування урбахівського хвоста в кристалічних і некристалічних матеріалах, особливості механізмів протікання в них термо-, фото-та радіаційно-стимульованих процесів так чи інакше пов'язані з присутнім у системі загальним структурним безладом.

Мета статті – дослідити загальні закономірності температурної поведінки параметра Δ , який характеризує розмиття краю поглинання та визначає ступінь розупорядкування матеріалу.

Завдання цієї наукової розвідки – визначити та встановити температурну залежність параметра Δ для халькогенідних стекел і нейтронно опроміненого монокристала CdS.

Виклад основного матеріалу й обґрунтування отриманих результатів дослідження. Оптичні властивості халькогенідних склоподібних напівпровідників (ХСН) досліджувало багато авторів [12; 14–15]. Починаючи з 70-х років ХХ ст., з'явилася велика кількість робіт, у яких вивчалися закономірності реалізації правила Урбаха в невпорядкованих матеріалах. До них можна віднести провідні дослідження Я. Тауца, Н. Мотта, Дж. Коді, В. Бонч-Бруевича, М. Курика, Г. Давидюка, М. Манжари, Ю. Закиса, А. Трухіна, А. Зацепіна, В. Кортова та інші. Автори успішно використали принцип еквівалентності динамічного й статичного вкладів у загальний атомний безлад, що наявний у системі.

Положення та форма краю фундаментального поглинання – один з основних чинників, які визначають електричні, оптичні, фотоелектричні й інші властивості склоподібних сплавів. Дослідження спектрів оптичного поглинання для великої області склоутворення є потужним інструментом із вивчення електронної структури склоподібних напівпровідників та для прогнозування фізичних властивостей скла. У більшості аморфних середовищ спектри оптичного поглинання, виміряні на короткохвильовому краю ділянки пропускання, характеризуються наявністю протяжного експоненціального хвоста коефіцієнта поглинання, спектрально-температурна поведінка якого описується так званім «склоподібним» або модифікованим правилом Урбаха [4] (рис. 1). Згідно з ним нахил спектральних характеристик скла на краю поглинання, на відміну від кристалів, зі збільшенням температури не змінюється, а має місце їх паралельний зсув у ділянку нижчих енергій.

Згідно з [13] край поглинання аморфних матеріалів характеризується наявністю трьох ділянок на енергетичній залежності коефіцієнта поглинання від енергії падаючих фотонів $\alpha=f(h\nu)$. Ділянка А (рис. 1)

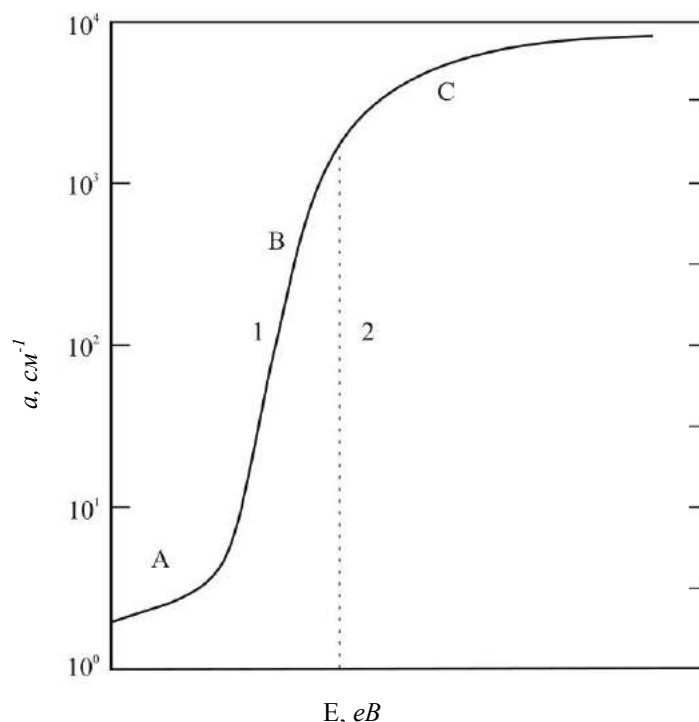


Рис. 1. Вид спектра поглинання аморфних напівпровідників. Через A, B, C позначені ділянки з різною залежністю $\alpha=f(E)$. Пунктирна лінія (2) – теоретична крива для ідеального монокристала

характеризується поглинанням при малих значеннях α – довгохвильова частина оптичного «хвоста», що залежить від чистоти та досконалості структури. Для неї в більшості неупорядкованих матеріалів характерна експоненціальна залежність типу

$$\alpha \sim \exp\left(\frac{h\nu}{\Delta_t}\right), \quad (1)$$

де Δ_t рівне декільком десятим eV. Ділянка B характеризується протяжною експоненціальною залежністю, яка виражається емпірично встановленою частотною залежністю коефіцієнта поглинання світла на краю смуги власного поглинання ($h\nu \leq E_{g0}$), що дістала назву правила Урбаха [18]:

$$\alpha(\nu) = \alpha_0 \exp\left(-\frac{E_0 - h\nu}{\Delta}\right), \quad (2)$$

де α_0 – стала, яка залежить від якості зразка; E_0 – константа, пропорційна ширині енергетичної щілини при абсолютному нулі; Δ – характеристична енергія, що визначає ступінь розмиття краю поглинання. У загальному випадку $\Delta = \frac{d(h\nu)}{d(\ln \alpha)}$:

$$\Delta = F(\langle \Delta_D^2 \rangle + \langle \Delta_C^2 \rangle); \quad (3)$$

$$E_0 = E_{g0} - D(\langle \Delta_D^2 \rangle - \langle \Delta_C^2 \rangle), \quad (4)$$

де F та D – константи, які не залежать від величини $h\nu$. Численні дослідження [17; 9] показали, що правило Урбаха є універсальним й описує частотну залежність коефіцієнта поглинання при $h\nu \leq E_{g0}$ як у кристалічних, так і в аморфних напівпровідниках.

Усі теоретичні роботи, присвячені дослідженню правила Урбаха, умовно можна віднести до однієї з трьох груп.

1. Тоязава [17] та інші вважають, що дефіцит енергії при переході $h\nu \leq E_{g0}$ поповнюється за рахунок електрон-(екситон)-фононної взаємодії.

2. Д. Редфілд [16], а також деякі інші дослідники стверджують, що поповнення дефіциту енергії відбувається за рахунок тунелювання електронів під дією локального електричного поля, яке виникає поблизу точкових заряджених дефектів, або внаслідок наявності поздовжніх оптичних фононів.

3. В. Л. Бонч-Бруевич [10], Л. В. Келдиш, Г. П. Прошко [3] та інші виходять із припущення, що в неупорядкованих напівпровідниках існує лише статичний безлад, який формує потенціальний рельєф країв дозволених зон. Їм удалося теоретично вивести формулу, раніше одержану емпіричним шляхом, яка зв'язує характеристичну енергію з концентрацією легуючих домішок n_i :

$$\Delta \sim n_i^{0,39}. \quad (5)$$

Численні дослідження показали, що в реальних напівпровідниках при температурі, відмінній від абсолютного нуля, одночасно існує як динамічний (обумовлений тепловими коливаннями атомів), так і статичний (обумовлений відсутністю далекого порядку за рахунок неупорядкованості структури або дефектності кристала) безлад:

$$\Delta = \Delta_D + \Delta_C, \quad (6)$$

де Δ_D і Δ_C – характеризує ступінь розмиття краю поглинання, відповідно, за рахунок динамічного й статичного безладу.

У кристалічних тілах при низьких температурах домінуючим може бути Δ_C ($\Delta_C \gg \Delta_D$). У цьому випадку нахил краю поглинання не залежить від температури й змінюється (внаслідок зміни E_{g0} із температурою) паралельно. При високих температурах у кристалах $\Delta_D \gg \Delta_C$ і розмиття краю поглинання (збільшення нахилу) зростає з підвищенням температури. Можна показати, що $\Delta_D \sim kT$.

У склоподібних та аморфних сполуках $\Delta_C \gg \Delta_D$ має місце у всьому інтервалі температур. У межах застосування модельних уявлень Мотта-Коена-Фріцше-Офшинського [11] експоненціальна ділянка B (рис. 1) обумовлена переходами між локалізованими станами у «хвостах» на краю енергетичної щілини в склоподібних та аморфних напівпровідниках.

На ділянці C в багатьох аморфних та склоподібних напівпровідниках $\alpha(h\nu)$ змінюється за законом:

$$h\nu \cdot \alpha(h\nu) \approx \text{const} [h\nu - E_g(T)]^2. \quad (7)$$

У цьому випадку із залежності $\alpha = f(h\nu)$ через екстраполяцію можна визначити E_g для аморфного матеріалу. Очевидно, таку закономірність варто очікувати в ділянці переходів між нелокалізованими станами, щільність яких може бути близькою до кристалічної. Питання про експериментальне визначення оптичної ширини енергетичної щілини в неупорядкованих напівпровідниках більш складне, ніж у кристалічних. Під оптичною шириною енергетичної щілини розуміють енергетичну відстань між локальними границями валентної та зони провідності. Проте за межами цих границь густина станів не зникає, а утворює щільний спектр дискретних рівнів. Відсутність різкої червоної межі поглинання дає змогу лише кількісно оцінити E_g . Крім того, у межах ділянки C $\alpha(h\nu)$ приймає великі значення, тому для проведення експериментальних досліджень потрібні дуже тонкі зразки з поверхнями оптичної якості, що значно ускладнює технологію їх виготовлення.

При інтерпретації краю поглинання склоподібних та аморфних напівпровідників варто врахувати можливість існування сполук із непрямыми оптичними переходами, на які накладаються обмеження, характерні непрямым оптичним переходам у випадку кристалів.

У роботах [7; 8; 2] показано, що в сильно дефектних халькогенідних монокристалічних напівпровідниках $A^{IV}B^{VI}$, до яких належить CdS , опромінений швидкими реакторними нейтронами, проявляються властивості, характерні для склоподібних та аморфних сполук. Передусім, це стосується фундаментальних переходів на краю смуги власного поглинання, який описується правилом Урбаха. Оцінка концентрації дефектів, уведених нейтронною радіацією (дозою $\Phi \approx 10^{18}$ н/см²) в опромінених зразках CdS показала, що вона становить $N \approx 10^{20}$ см⁻³, що на декілька порядків менше концентрації атомів хімічних елементів, які утворюють кристалічну структуру напівпровідника ($N \approx 5 \cdot 10^{22}$ см⁻³) [1]. Тому, як показали дослідження, зміни параметрів кристалічної ґратки та, відповідно, тих величин, що визначаються структурою напівпровідника, незначні (ширина забороненої

зони, енергетичне положення екситонних спектрів й інше) [5]. Але при цьому спостерігається практично таке ж за величиною розмиття краю поглинання, як в аморфних сполуках. У кристалічних дефектних тілах унаслідок флуктуації концентрації заряджених центрів виникають випадкові поля, які порушують періодичність потенціальної енергії електрона в зоні, що обумовлює зміни в КП, які можна трактувати, як порушення далекого порядку в розподілі заряджених центрів у напівпровіднику.

В аморфних та склоподібних речовинах порушення далекого порядку мають іншу природу й обумовлені здебільшого «біографічним характером». Вони можуть бути зумовлені як спеціальним типом структури, так і просторовими флуктуаціями в розміщенні атомів аморфної речовини, а також флуктуаціями її складу та структури.

Незважаючи на різну природу в порушенні далекого порядку в дефектних кристалічних і склоподібних сполуках, що зумовлює порушення періодичності потенціальної енергії електрона, характер оптичних переходів електронів у цих тілах подібний, що обумовлює виконання правила Урбаха для дефектних кристалічних і склоподібних сполук. Але при цьому відзначається деяка різниця (рис. 2). У склоподібних речовинах параметр Δ в правилі Урбаха, який визначає розмиття й нахил краю фундаментального поглинання, не залежить від температури (пряма 1 і 2), тоді як у дефектних кристалах (крива 3) Δ зростає зі збільшенням температури. Велике значення Δ (набагато більше від параметра, що визначає динамічний безлад) свідчить, що його зростання в дефектних, нейтронно опроміненних кристалах може бути пов'язане з додатковою термоіонізацією дефектних центрів при підвищенні температури зразка. Розрахунки, проведені для опроміненних швидкими реакторними нейтронами ($E \approx 1 \text{ MeV}$) дозою $\Phi \approx 3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$ монокристалів CdS, дають значення термічної зміни параметра $\Delta \sim 7 \cdot 10^{-5} \text{ eV/K}$.

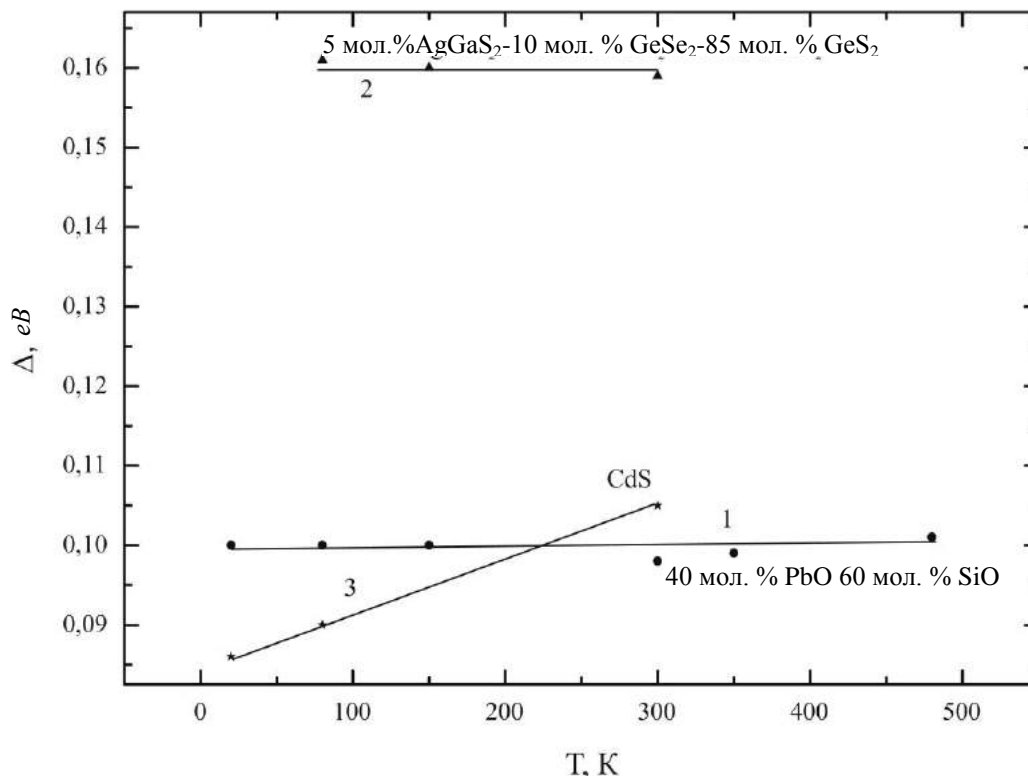


Рис. 2. Температурна залежність параметра Δ для скла 40 мол. % PbO мол. % 60 мол. % SiO₂ (1), для скла 5 мол. % AgGaS₂-10 мол. % GeSe₂-85 мол. % GeS₂ (2) та нейтронно опроміненого дозою $\Phi \approx 3 \cdot 10^{18} \text{ н/см}^2$ монокристала CdS (3). Крива 1 взята з роботи [6]

Отже, незалежно від причин, що викликають порушення періодичності потенціальної енергії електрона у твердому тілі, частотна залежність коефіцієнта поглинання світла на краю смуги власного поглинання носить однаковий характер як для монокристалічних напівпровідників із

великою концентрацією структурних дефектів, так і аморфних та склоподібних твердих тіл, і добре описується правилом Урбаха (формула 2). Параметр Δ , що визначає розмиття КП, приймає в обох системах великі значення ($\Delta \gg kT$) у всьому температурному інтервалі вимірювань $\alpha(h\nu)$ та характеризує ступінь статичного безладу, викликаного флуктуаціями концентрації заряджених дефектів у кристалічних напівпровідниках й іншими причинами в аморфних і склоподібних системах, а саме: випадковими флуктуаціями складу скла (композиційний безлад), структури, спотвореннями міжатомних зв'язків, їх довжин та орієнтації, топологічним безладом [4].

На відміну від стеклоподібних, Δ у кристалічних напівпровідниках зростає з температурою (рис. 2), що, очевидно, можна пояснити додатковою термічною іонізацією дефектних центрів i , відповідно, зміною величини випадкового електричного поля й зв'язаного з ним потенціалу. У стеклах величина безладу малочутлива до температури зразка, що забезпечує сталість параметра Δ .

Висновки та перспективи подальшого дослідження. За результатами проведеного дослідження можна зробити висновок, що, незважаючи на різну природу порушення періодичності потенціальної енергії електрона в дефектних кристалічних тілах і стеклах, характер оптичних електронних переходів у ділянці власного поглинання світла однаковий, що засвідчує виконання правила Урбаха для цих двох систем. Але при цьому в склоподібних речовинах параметр Δ , який визначає розмиття й нахил КП, не залежить від температури, тоді як у дефектних кристалах він зростає зі збільшенням температури. Це обумовлено додатковою іонізацією дефектних центрів i , відповідно, зміною величини випадкового електричного поля та пов'язаного з ним потенціалу в дефектних кристалічних напівпровідниках.

Оскільки склоподібні й монокристалічні сполуки $A^{IV}B^{VI}$ знаходять широке застосування в різних системах фотореєструючої та сенсорної техніки, нелінійної оптики, то подальші дослідження їхніх фізичних властивостей є актуальними.

Джерела та література

1. Влияние дефектов, образованных быстрыми реакторными нейтронами, на экситонные спектры люминесценции монокристаллов сульфида кадмия / Г. Е. Давидюк, Н. С. Богданюк, В. В. Божко, А. Г. Кевшин, В. С. Манжара, В. Кажукаускас // Физика и техника полупроводников. – 2010. – Т. 44, № 9. – С. 1189–1193.
2. Кевшин А. Г. Вплив нейтронної радіації на електричні і фотоелектричні параметри монокристалів сульфиду кадмію / А. Г. Кевшин, Г. Є. Давидюк, В. В. Галян // Релаксаційні, нелінійні й акустооптичні процеси та матеріали РНАОПМ'2008 : матеріали 4-ї Міжнар. наук. конф., 1–5 трав. 2008 р., м. Луцьк – Шацькі озера, Україна. – Луцьк : РВВ «Вежа» Волин. нац. ун-ту ім. Лесі Українки, 2008. – С. 109–111.
3. Келдыш Л. В. Инфракрасное поглощение в сильнолегированном германии / Л. В. Келдыш, Г. П. Прошко // Физика твердого тела. – 1963. – Т. 5, № 12. – С. 3378–3389.
4. Мотт Н. Электронные процессы в некристаллических веществах / Н. Мотт, Э. Дэвис. – М. : Мир, 1982. – 366 с.
5. Особливості екситонних спектрів люмінесценції в монокристалах CdS з дефектами кластерного типу / Г. Є. Давидюк, М. С. Богданюк, В. В. Божко, А. Г. Кевшин, В. С. Манжара // Релаксаційні, нелінійні й акустооптичні процеси та матеріали РНАОПМ'2010 : матеріали V Міжнар. наук. конф., 1–5 черв. 2010 р., м. Луцьк – Шацькі озера, Україна. – Луцьк : РВВ «Вежа» Волин. нац. ун-ту ім. Лесі Українки, 2010. – С. 126–129.
6. Правило Урбаха в стеклах PbO-SiO₂ / И. А. Вайнштейн, А. Ф. Зацепин, В. С. Кортов, Ю. В. Щапова // Физика твёрдого тела. – 2000. – Т. 42, № 2. – С. 224–229.
7. Роль ефектів структурного розупорядкування монокристалів CdS, викликаних нейтронною радіацією / Г. Є. Давидюк, В. В. Галян, А. Г. Кевшин, В. С. Манжара, В. Кажукаускас // Наук. вісн. Волин. нац. ун-ту ім. Лесі Українки. Фіз. науки. – 2008. – № 9. – С. 19–28.
8. Утворення дефектних комплексів і їх відпал у нейтронно опромінених спеціально нелегованих Си монокристалах CdS / Г. Є. Давидюк, В. В. Божко, М. С. Богданюк, Г. Л. Мирончук, Л. В. Булатецька, А. Г. Кевшин // Наук. вісн. Волин. держ. ун-ту ім. Лесі Українки. Фіз. науки. – 2007. – № 16. – С. 57–62.
9. Электронная теория неупорядоченных полупроводников / [В. Л. Бонч-Бруевич, И. П. Звягин, Р. Кайпер и др.]. – М. : Наука, 1981. – 383 с.
10. Bonch-Bruevich V. L. Interband optical transitions in disordered semiconductors / V. L. Bonch-Bruevich // Phys. Status Solidi. – 1970. – Vol. 42, № 1. – P. 35–42.

11. Cohen M. H. Simple band model for amorphous semiconducting alloys / M. H. Cohen, H. Fritzsche, S. R. Ovshinsky // *Phys. Rev. Lett.* – 1969. – Vol. 22, № 20. – P. 1065–1068.
12. Electronic structure of crystalline and amorphous As_2S_3 and As_2Se_3 / R. Zallen, R. E. Drews, R. L. Emerald, M. L. Slade // *Phys. Rev. Lett.* – 1971. – Vol. 26, № 25. – P. 1564–1567.
13. Kostadinov I. Z. The Urbach tail in amorphous semiconductors / I. Z. Kostadinov // *J. Phys. C: Solid State Phys.* – 1977. – Vol. 10, № 9. – P. L263–L266.
14. Munzar M. Far-infrared spectra and bonding arrangement in Ge–As–S–Se glasses / M. Munzar, L. Tichy // *J. Phys. Chem. Solids.* – 2000. – Vol. 61, № 10. – P. 1647–1652.
15. Optical properties of the As-Ge-Se chalcogenide glass system / A. A. Abd El-Rahman, A.M. Eid, M. Sanad, R.M. El-Ocker // *Journal of Physics and Chemistry of Solids.* – 1998. – Vol. 59, № 5. – P. 825–829.
16. Redfield D. Electric fields of defects in solids / D. Redfield // *Phys. Rev.* – 1963. – Vol. 130, № 3. – P. 914–915.
17. Toyozawa Y. The Urbach rule and exciton-lattice interaction / Y. Toyozawa // *Techn. Report. ISSP A.* – 1964. – Vol. 119. – P. 1–68.
18. Urbach F. The long-wavelength edge of photographic sensitivity and of the electronic absorption of solids / F. Urbach // *Phys. Rev.* – 1953. – Vol. 92, № 5. – P. 1324–1326.

Кевшин Андрей. Особенности оптических свойств халькогенидных стекол и сильно дефектных монокристаллических халькогенидных соединений $A^{IV}B^{VI}$. В статье исследованы особенности оптических свойств халькогенидных стекол и сильно дефектных монокристаллических халькогенидных соединений $A^{IV}B^{VI}$, к которым относится CdS, облученный быстрыми реакторными нейтронами. Показано, что, несмотря на разную природу нарушения периодичности потенциальной энергии электрона в дефектных кристаллических телах и стеклах, характер оптических электронных переходов в области собственного поглощения света одинаковый, о чём свидетельствует выполнение правила Урбаха для этих двух систем. Но при этом в стеклообразных веществах параметр Δ , определяющий размытие и наклон края поглощения, не зависит от температуры, тогда как в дефектных кристаллах он растёт с увеличением температуры ($\sim 7 \cdot 10^{-5}$ эВ / К для CdS облученного нейтронами дозой $\approx 3 \cdot 10^{18}$ см²). Такой рост обусловлен дополнительной ионизацией дефектных центров и, соответственно, изменением величины случайного электрического поля и связанного с ним потенциала в дефектных кристаллических полупроводниках.

Ключевые слова: стеклообразные сплавы, оптическое поглощение, правило Урбаха.

Kevshyn Andriy. Features of the Optical Properties of Chalcogenide Glasses and Highly Defective Monocrystalline Chalcogenide Compounds $A^{IV}B^{VI}$. In this paper investigation of peculiarities of the optical properties of chalcogenide glasses and highly defective monocrystalline chalcogenide compounds $A^{IV}B^{VI}$ which include CdS irradiated with fast reactor neutrons is presented. It has been shown that despite the different nature of the disruption of periodicity of the potential energy of electron in defective crystalline solids and glasses, character of optical electronic transitions in the intrinsic absorption region is the same, as evidenced by the realization of Urbach's rule for these two systems. However, in the glassy substances characteristic energy, which determines the blur and the slope of the absorption edge is independent of temperature, whereas it increases with increasing temperature for the defective crystals ($\sim 7 \cdot 10^{-5}$ eV/K for CdS irradiated with neutrons, dose of $\approx 3 \cdot 10^{18}$ cm²). This increase is due to the additional ionization of the defect centers and thus the change of value of the random electric field and the associated potential in the defective crystalline semiconductors.

Key words: glassy alloys, optical absorption, Urbach's rule.

Стаття надійшла до редколегії
17.05.2013 р.

УДК 004.942

Леся Булатецька

Проблеми моделювання неоднорідних систем у теорії перколяцій

У роботі подано базові поняття теорії перколяцій. Розглянуто проблеми комп'ютерного моделювання перколяційних задач для решіток великих розмірів. Досліджено розв'язання проблеми прискорення роботи