

УДК 658.562:621

PACS 81.65.-q , 73.43.Cd

DOI: <https://doi.org/10.24144/2415-8038.2016.39.57-65>

А.М. Халус, І.Й. Росола, В.М. Різак

Ужгородський національний університет, 88000, Ужгород, вул. Волошина, 54;

e-mail: alina.halus@gmail.com

ШИРИНА ЗАБОРОНЕНОЇ ЗОНИ ТА ДИСПЕРСІЯ ПОКАЗНИКА ЗАЛОМЛЕННЯ ШАРІВ As_xSe_{1-x}

Досліджено край оптичного поглинання тонкошарових структур As_xSe_{1-x} при $0,18 < x < 0,67$. Встановлено, що край власного поглинання для досліджуваних матеріалів добре узгоджується з відомим законом Тауца. Виявлено, що нахил кривих Тауца для досліджуваних матеріалів зменшується із збільшенням концентрації миш'яку, а в інтервалі концентрацій $x = 0,40$ та $x = 0,50$ спостерігаються особливості, як і на концентраційних залежностях енергії Тауца, що зв'язано із зміною локальної структури матеріалів.

Ключові слова: енергія Тауца, показник заломлення, оптичне поглинання, ступінь іонності.

Вступ

Впродовж останніх трьох десятиріч некрystalічні матеріали на основі селену пройшли переконливий шлях від майже повної невідомості до завоювання міцної позиції на технологічному ринку. Области використання і перелік пристроїв на базі цього багатофункціонального напівпровідникового матеріалу збільшуються з кожним роком.

Актуальність полягає в тому, що вивчення некрystalічних напівпровідників на сьогодні складає одну з найбільш активних частин фізики конденсованого стану [1-4].

Безперечно, що ефективним стимулом для фундаментальних досліджень некрystalічних матеріалів є технологічні перспективи. Ці матеріали вдало поєднують відносну простоту технології їх одержання, класичні напівпровідникові властивості з наявністю цілої низки унікальних явищ [3-6].

В даній статті проведено дослідження краю оптичного поглинання та дисперсії показника заломлення тонкоплівкових шарів As_xSe_{1-x} . Експериментальні результати описані за допомогою моделі Тауца, Уемпла, Борця [5,7,8].

Методика експерименту

Край оптичного поглинання та дисперсію показника заломлення досліджували за допомогою спектрофотометра СФ-46 [9], змінюючи довжину хвилі в межах від 450 до 1100 нм, з кроком 5 нм. В основу роботи спектрофотометра покладено принцип вимірювання відношення інтенсивностей двох світлових потоків: потоку, що пройшов через досліджуваний зразок, і потоку, падаючого на досліджуваний зразок (або що пройшов через контрольний зразок). Плівки досліджуваних матеріалів виготовляли на установці ВУП-4 по методиці описаній в [9]. Випаровування вихідного матеріалу проходило з танталового випаровувача. Метод полягає у випаровуванні маленьких частинок речовин, які неперервно і рівномірно попадають на поверхню розжареного випаровувача. Якщо одночасно випаровується велика кількість дрібних частинок, кожна з яких перебуває у різній стадії випаровування, то при рівномірному розподілі в часі моментів їх падіння на випаровувач забезпечується середній хімічний склад пари, що відповідає складу вихідної речовини. Швидкість конденсації v складала в середньому 8 нм/с при вакуумі $6 \cdot 10^{-3}$ Па.

Температура випаровувача була ~ 770 К. Товщина одержання плівок складала ~ 1 мкм. Коефіцієнт поглинання α визначали за формулою:

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \frac{(1-R_1)(1-R_2)(1-R_3)}{T} \quad (1)$$

$$\text{де } R_1 = \left(\frac{n-1}{n+1}\right)^2; R_2 = \left(\frac{n_2-1}{n_2+1}\right)^2;$$

$$R_3 = \left(\frac{n_1-n_2}{n_1+n_2}\right)^2;$$

де n_1 – показник заломлення плівки, n_2 – показник заломлення підкладки, T – пропускання системи плівка-підкладка, d – товщина плівки.

Результати та їх обговорення

При дослідженні краю власного поглинання плівок As_xSe_{1-x} встановлено, що для $0 \leq x \leq 0,02$ в широкому інтервалі енергій падаючих фотонів спостерігається лінійна залежність [5]:

$$\alpha \cdot hv = c_1(hv - E_1), \quad (2)$$

де c_1 – константа, E_1 – екстрапольоване значення оптичної щілини.

Збільшення концентрації миш'яку в кількості > 2 ат. % приводить від "аномальної" лінійної залежності (2) до залежності, що описується рівнянням Тауца [5]:

$$\alpha \cdot hv = c(hv - E_\tau)^2, \quad (3)$$

де E_τ – енергія Тауца, c – постійна, що відображає на скільки різко зростає поглинання з енергією.

Експериментальні результати досліджень краю власного поглинання $\alpha=f(hv)$, проведених при кімнатній температурі, представлені на рис.1.

На рис.2. показані залежності $\sqrt{\alpha \cdot hv} = f(hv)$ та $\alpha \cdot hv = f(hv)$, по яким було зроблені висновки, який закон краще справджується для досліджуваних матеріалів. Аналіз експериментальних результатів показує, що для тонкоплівкових шарів As_xSe_{1-x} в області концентрації $x=0,18$ та $x=0,64$, виконується закон Тауца. При цьому, нахил кривих Тауца зменшується із збільшенням концентрації миш'яку ($0,18 < x$

$< 0,47$), а в області $x=40$ та $x=0,50$ ат. % As спостерігається особливість на концентраційній залежності константи c . Необхідно додати, що верхня межа енергії фотона, до якої виконується згаданий закон, зростає із вмістом миш'яку (від 0,20 для $As_{0,18}Se_{0,82}$ до 0,42 еВ для $As_{0,64}Se_{0,36}$).

Порівняння результатів наших вимірювань з літературними даними [5] концентраційної залежності E_τ показує, що енергія Тауца зменшується із збільшенням вмісту миш'яку (рис.3) до значень 40 ат. %, а в області концентрацій $x=0,40$ та $x=0,50$ спостерігаються особливості, що зв'язані зі зміною локальної структури матеріалів.

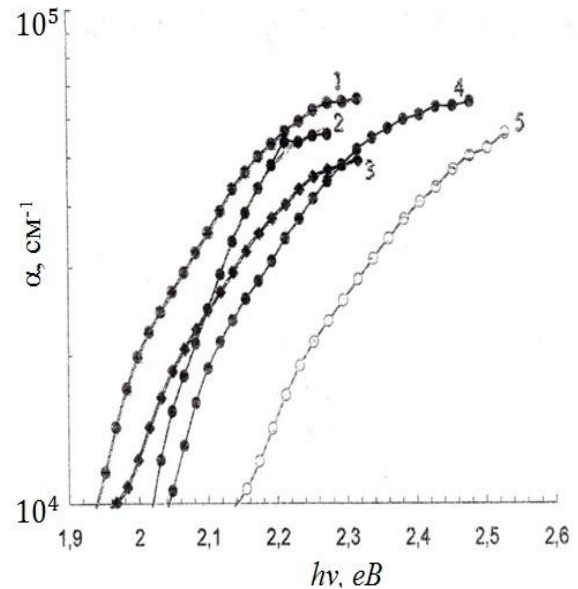


Рис.1. Залежність коефіцієнта поглинання від енергії падаючого світла тонкоплівково-вих шарів розрізу As_xSe_{1-x} . (1. $X = 0,43$; 2. $X = 0,18$; 3. $X = 0,46$; 4. $X = 0,50$; 5. $X = 0,47$.)

Дослідження дисперсії показника заломлення n в сукупності з вимірюваннями поглинання, дають додаткову інформацію про структуру аморфних плівок. Криві $n(\lambda)$ для досліджуваних взірців приведені на рис.4. Як видно із рисунку, у досліджуваній області довжин хвиль дисперсія показника заломлення має нормальний хід. В області фундаментального поглинання дисперсія n досить добре описується одноосциляторною моделлю [10], для якої враховується лише вклад електронного осцилятора:

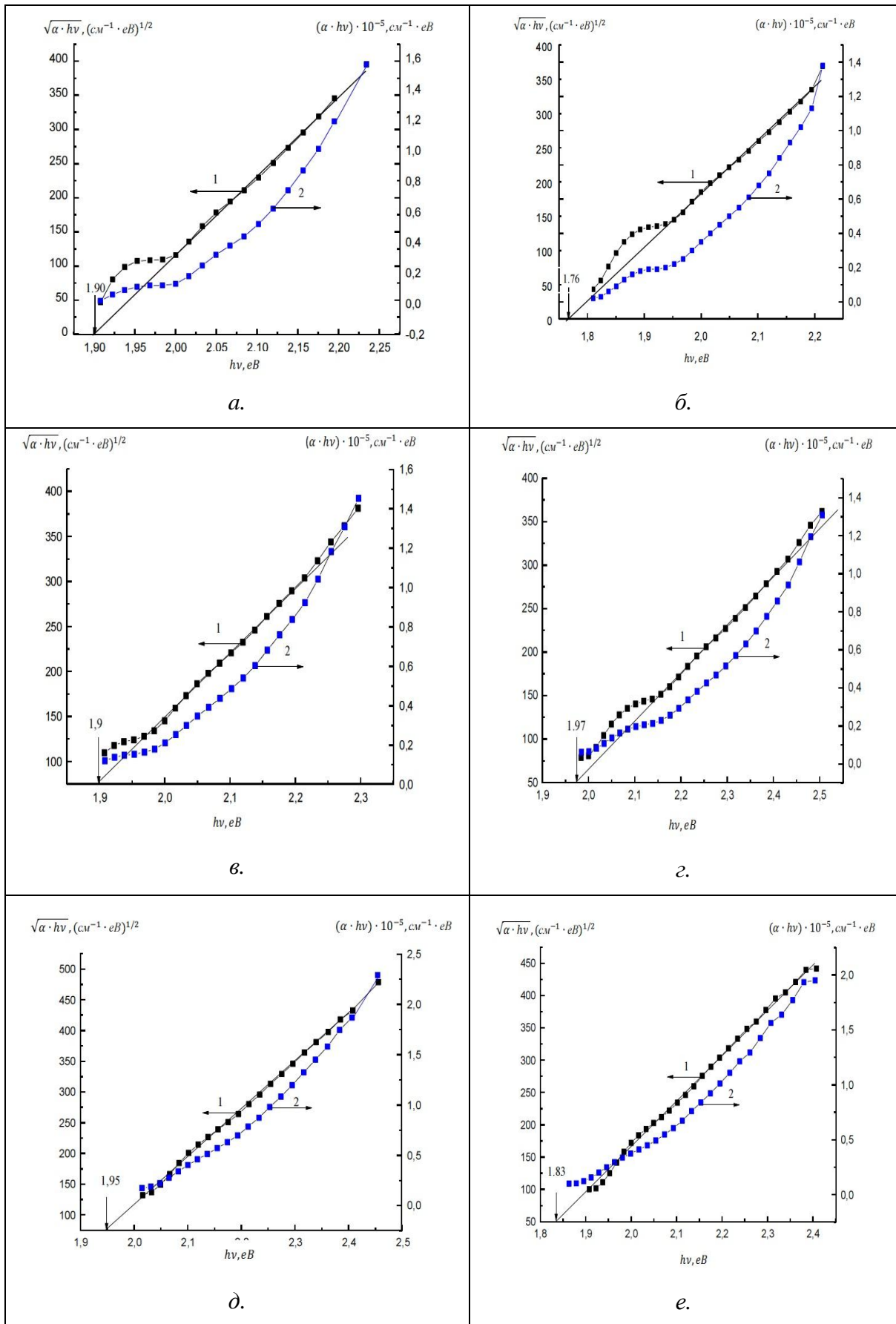


Рис.2. Залежність $\sqrt{\alpha \cdot h\nu} = f(h\nu)$ (1) і $\alpha \cdot h\nu = f(h\nu)$ (2), зразка (а- $\text{As}_{0,18}\text{Se}_{0,82}$; б- $\text{As}_{0,43}\text{Se}_{0,57}$; в - $\text{As}_{0,46}\text{Se}_{0,54}$; г - $\text{As}_{0,47}\text{Se}_{0,53}$; д - $\text{As}_{0,50}\text{Se}_{0,50}$; е - $\text{As}_{0,64}\text{Se}_{0,36}$).

$$(n^2 - 1)^{-1} = \frac{E_0}{E_d} - \frac{E^2}{E_d \cdot E_0}, \quad (4)$$

де E_0 - енергія власних коливань електронного осцилятора, $E_d = F/E_0$ - дисперсійна енергія (F -сила електронного осцилятора), E - енергія, що відповідає тій

частоті, на якій вимірюється показник заломлення.

Значення енергії Тауца E_τ , усередненої енергії власних коливань електронного осцилятора E_0 , дисперсійної енергії E_d приведено у табл.1.

Таблиця 1

Матеріал	n, ($\lambda=1,0$ мкм)	E_τ , eB	E_d , eB	E_0 , eB
As _{0,18} Se _{0,82}	2,66	1,90	16,06	3,15
As _{0,43} Se _{0,57}	3,04	1,76	27,43	3,75
As _{0,46} Se _{0,54}	2,96	1,90	23,26	3,39
As _{0,47} Se _{0,53}	2,61	1,97	16,42	3,29
As _{0,50} Se _{0,50}	2,80	1,95	19,51	3,29
As _{0,64} Se _{0,36}	2,87	1,83	18,89	3,10

Як видно з табл. 1, при збільшенні концентрації миш'яку вздовж розрізу As_xSe_{1-x} значення енергії Тауца зменшується ($E_\tau = 1,90$ eB для $x = 0,18$ і $E_\tau = 1,76$ eB для $x = 0,43$), а в області концентрацій $x = 0,40$ та $x = 0,50$ спостерігаються особливості, які зв'язані з наявністю стехіометричних сполук As₂Se₃ та As₄Se₄.

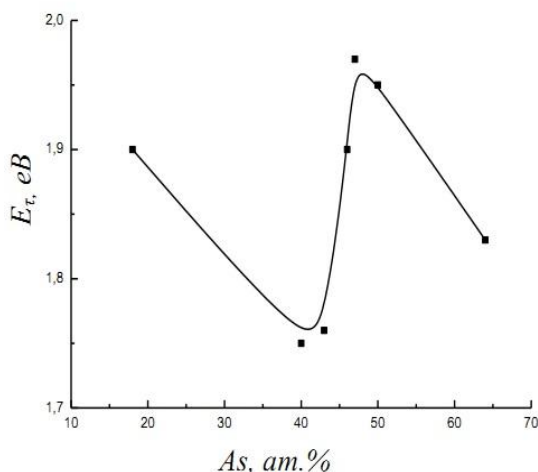


Рис.3. Концентраційна залежність енергії Тауца плівок розрізу As_xSe_{1-x}.

Графічне зображення $(n^2-1)^{-1}$ від E^2 дає пряму лінію, тангенс нахилу якої відповідає значенню $1/(E_0E_d)$, а точка перетину з віссю ординат - E_0/E_d (рис.5).

Одержані результати дисперсійної залежності використано для оцінки ступеня іонності зв'язків досліджуваних плівок згідно формули Туббса [11], значення яких приведені в табл.2 :

$$f_i^T = \sqrt{\frac{E_0}{E_d}} \quad (5)$$

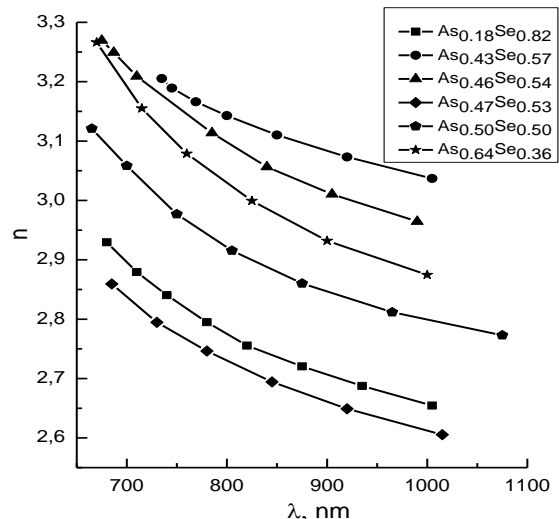


Рис.4. Дисперсія показника заломлення аморфних плівок розрізу As_xSe_{1-x}.

Цікавим є виявлення кореляції між змінами n та енергії Тауца E_τ , плівок As_xSe_{1-x}. У роботах Уемпла на основі рефрактометричних вимірювань було уточнено взаємозв'язок між показником заломлення і шириною забороненої зони

іонних та ковалентних кристалів, а також аморфних напівпровідників. Замість відомого рівняння Мосса [12]:

$$n^4 \cdot E_g = \text{const} \quad (6)$$

було запропоновано співвідношення Уемпла [7]:

$$(n^2 - 1) \cdot E_t = \frac{2}{3} \beta N_c Z_a N_e, \quad (7)$$

де n – показник заломлення в довгохвильовій області спектру, $E_t \approx E_i$ –

енергія Тауца, приблизно рівна енергетичному порогу поглинання, N_c – координаційне число катіона, Z_a – формально хімічна валентність аніона, N_e – загальна кількість валентних електронів, β – константа, рівна $(0,37 \pm 0,04)$ eV для ковалентних матеріалів і $(0,26 \pm 0,04)$ eV для іонних матеріалів. Значення $n^4 \cdot E_t$ та $(n^2-1) E_t$ приведені в табл. 2.

Таблиця 2

Матеріал	$n^4 E_t, eV$	$(n^2-1) E_t, eV$	η^2	$f_i^{OP}, \%$	$f_i^T, \%$
As _{0,18} Se _{0,82}	94,69	11,51	1,30	38,8	44,3
As _{0,43} Se _{0,57}	150,17	14,50	1,24	18,8	37,0
As _{0,46} Se _{0,54}	146,45	14,78	1,25	21,0	38,2
As _{0,47} Se _{0,53}	91,67	11,47	1,30	38,8	44,8
As _{0,50} Se _{0,50}	119,86	13,34	1,27	29,1	41,1
As _{0,64} Se _{0,36}	124,92	13,29	1,28	29,8	40,5

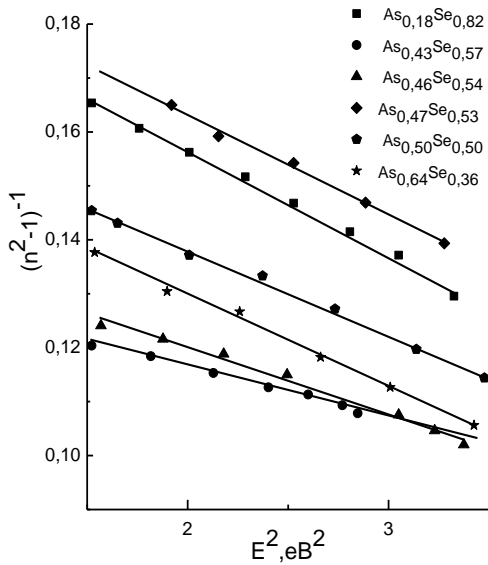


Рис.5. Залежність $(n^2-1)^{-1}$ від E^2 для плівок розрізу As_xSe_{1-x} .

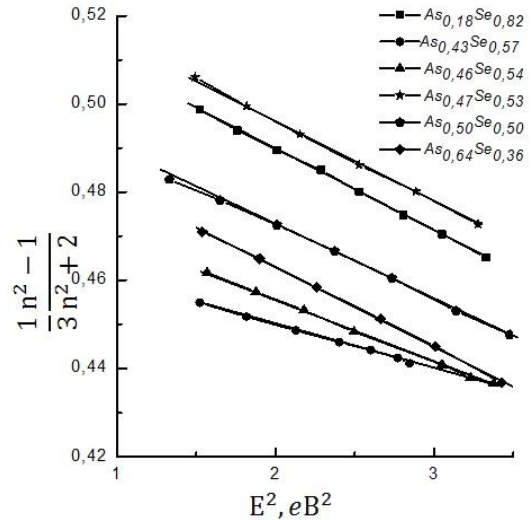


Рис.6. Залежність $\frac{1/n^2 - 1}{3n^2 + 2}$ від E^2 для плівок розрізу As_xSe_{1-x} .

Використовуючи в одноосциляторному наближенні оптико-рефрактометричне співвідношення (ОРС), яке зв'язує E_t , показник заломлення n і енергію плазмових коливань електронів E_{pv} [8]:

$$3\eta_2^2 \frac{n^2(h\nu) - 1}{n^2(h\nu) + 2} = \frac{4E_{pv}}{(E_{pv} + E_t)^2 - \left(\frac{2h\nu}{\eta_2}\right)^2} \quad (8)$$

можна визначити квазіконстанту η_2 , яка також характеризує ступінь іонності зв'язків. За експериментально одержаними залежностями $n(h\nu)$ та значеннями E_t досліджуваних матеріалів розрізу As_xSe_{1-x} із

залежності $\frac{1}{3} \frac{n^2-1}{n^2+2} = f[(hv)^2]$ (рис.6) знайдено значення η_2 (див.табл.2).

За розрахованими значенням η_2 обчислено ступінь іонності зв'язків в ОР-шкалі за формулою [8]:

$$f_i^{OP} = \frac{\eta_2 - 1.18}{0.317} \quad (9)$$

Значення f_i^{OP} приведені в табл. 2. Аналіз таблиці показує, що ступінь іонності зв'язків, яка розрахована за формулою Туббса, корелює із ступенем іонності зв'язків, розрахованим в ОР-шкалі.

На рис.7. приведено концентраційну залежність показника заломлення досліджуваних матеріалів на довжині хвилі $\lambda=1$ мкм.

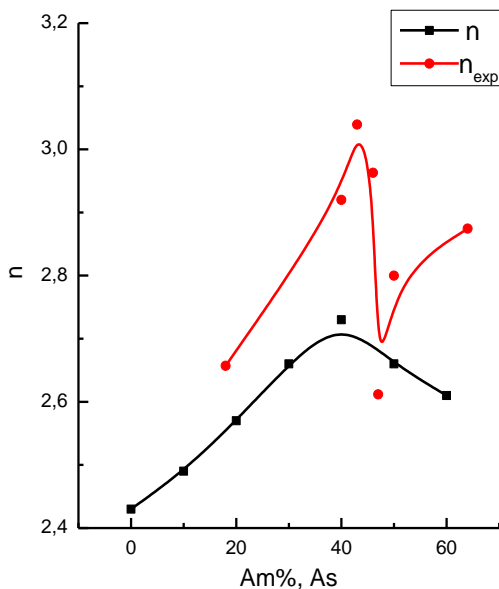


Рис.7. Залежність показника заломлення від концентрації As тонкошарових структур розрізу

As_xSe_{1-x} ($\lambda=1.0$ мкм – експериментальні значення) та n_∞ – літературні дані [13].

Аналогічно, як і на концентраційних залежностях енергії Тауца E_t , в області стехіометричних складів As_2Se_3 та As_4Se_4 спостерігаються особливості, що підтверджують співвідношення (6)[13].

Висновки

При дослідженні краю власного поглинання встановлено, що для досліджуваних матеріалів виконується співвідношення Тауца, по якому було розраховано значення енергії E_t та константу c , що відображає ступінь зростання поглинання з енергією. Одержано, що нахил кривих Тауца для досліджуваних матеріалів зменшується із збільшенням концентрації миш'яку ($0,18 < x < 0,47$), а в області концентрацій $x=0,40$ та $x=0,50$ спостерігаються особливості, як і на концентраційних залежностях E_t , що зв'язано із зміною локальної структури матеріалів.

Енергетичний діапазон, у якому виконується закон Тауца, зростає із збільшенням концентрації миш'яку (від 0,20 для $As_{0,18}Se_{0,82}$ до 0,40 eV для $As_{0,64}Se_{0,36}$).

Експериментальні результати дисперсії показника заломлення досліджуваних матеріалів описано за одноосциляторними моделями Уемпла та Борця і визначено параметри цих моделей.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Kolobov A. V., Fons P., Tominada J. Why Phase Change Media are Fast and Stable: A New Approach to an Old Problem // Jpn.J. Appl. Phys.- 2005.- Vol. 44, №5. – P. 3345 - 3349.
2. Arsenic triselenide 3d modeling. http://www.snipview.com/q/Arsenic_triselenide, 05.07.2008.
3. Shpotko D., Kremers S., Woda M. Resonant bonding in crystalline phase change materials. // Nature Materials. – 2008. – Vol. 7. – P. 653.
4. Риган М.Ю., Штець П.П., Рубіш В.В. Особливості одержання та структура халькогенідних склоподібних матеріалів для оптичного запису інформації // Реєстрація, зберігання і

- оброб. даних. – 2007. – №3. – С. 145-156.
5. Мікла В.В., Сливка В.Ю., Михалько І.П., Надь Ю.Ю. Край оптичного поглинання некристалічних напівпровідників As_xSe_{1-x} при $x=0\div 0,15$ // Науковий Вісник Ужгородського університету. Серія Фізика - 1999. - №4. – С. 43-49.
 6. Росола І.Й., Левко І.В. Дисперсійні властивості стекол As_xSe_{1-x} // Науковий вісник Ужгородського університету. Серія Фізика. – 2013. - № 33. – С. 7-14.
 7. S.H. Wemple. Refractive – index behaviour of amorphous semiconductors and glasses // *Phys.Rev. B.* -1973. –V7, №8. –P.3767-3777.
 8. Борец А.Н. Соответствие между шириной псевдощели и показателем преломления неметаллических веществ // *УФЖ.* -1980.–Т.25, №4. - С.680-681.
 9. Техническое описание и инструкция по эксплуатации спектрофотометра СФ-46. - Л.: ЛОМО, 1989. – 31 с.
 10. Семак Д.Г., Різак В.М., Різак І.М. Фото-термоструктурні перетворення халькогенідів: Монографія. - Ужгород: Закарпаття, 1999. - 392 с.
 11. M.R.Tubbs. A spectroscopic interpretation of crystalline ionicity // *Phys.Stat.Sol., B.* -1970. –V41, №1. – P.K61-K64.
 12. Мосс Т. Оптические свойства полупроводников. – Москва: Из-во иностр. литерат., 1961.- 304 с.
 13. Pepescu M. A. Non - Crystalline Chalcogenides // *Solid-State and Technology Library.*-2000.-V.8.-377 p.

Стаття надійшла до редакції 22.05.2016 р.

А.М. Халус, І.Й. Росола, В.М. Різак

Ужгородский национальный университет, 88000, Ужгород, ул. Волошина, 54
e-mail: alina.halus@gmail.com

ШИРИНА ЗАПРЕЩЕННОЙ ЗОНЫ И ДИСПЕРСИЯ ПОКАЗАТЕЛЯ ПРЕЛОМЛЕНИЯ СЛОЕВ As_xSe_{1-x}

Исследовано край оптического поглощения тонкослойных структур As_xSe_{1-x} при $0,18 < x < 0,67$. Установлено, что край собственного поглощения для исследуемых материалов хорошо согласуется с известным законом Тауца. Выявлено, что наклон кривых Тауца для исследуемых материалов уменьшается с увеличением концентрации мышьяка, а в интервале концентраций $x = 0,40$ и $x = 0,50$ наблюдаются особенности, как и на концентрационных зависимостях энергии Тауца, что связано с изменением локальной структуры материалов.

Ключевые слова: энергия Тауца, показатель преломления, оптическое поглощения, степень ионности.

PACS 81.65.-q , 73.43.Cd

A.M. Khalus, I.J. Rosola, V. M. Rizak

Uzhgorod National University, 88000, Uzhgorod, st. Voloshin, 54

e-mail: alina.halus@gmail.com

BANDGAP AND DISPERSION OF THE REFRACTIVE INDEX GROUPS As_xSe_{1-x}

Purpose: The relevance is that the study of amorphous semiconductors today is one of the most active parts of condensed matter. No doubt that effective incentive for basic research is perspective of non-crystalline materials technology.

Methods: Edge optical absorption and dispersion of the refractive index was investigated using a spectrophotometer SF-46, changing the wavelength range from 450 to 1100 nm, 5 nm increments. The method evaporation of small particles of substances that fall continuous and uniformly to the surface of hot evaporator. If simultaneously evaporating large number of small particles, each of which is in various stages of evaporation, then the uniform distribution of points in time to fall on the evaporator provided average chemical composition of steam that corresponds to the composition of the starting material.

Results: In the investigation of absorption edge is established that the studied material Tautsa the relation in which calculated values of energy and constant $E\tau$ s, reflecting the degree of increase in the absorption of energy. Experimental results dispersion of the refractive index of the studied materials described by single oscillators Wemple and Borez also parameters of these models.

Conclusion: Investigated optical absorption edge thin-layer structures As_xSe_{1-x} at $0,18 < x < 0,67$. Established, that the absorption edge of the investigated material is consistent with the known law Tautsa. Found that Tautsa slope of curves for the investigated materials decreases with increasing concentrations of arsenic, and in the concentration range $x=0,40$ and $x=0,50$ observed features, as on the concentration dependencies $E\tau$, that is related a change in the structure of local materials.

Keywords: energy Tautsa, refractive index, optical absorption, the degree of ionicity.

PACS Number: 81.65.-q , 73.43.Cd

REFERENCES

1. Kolobov A. V., Fons P., Tominada J. Why Phase Change Media are Fast and Stable: A New Approach to an Old Problem // Jpn.J. Appl. Phys.- 2005.- Vol. 44, №5. – P. 3345 - 3349.
2. Arsenic triselenide 3d modeling. http://www.snipview.com/q/Arsenic_triselenide 05.07.2008
3. Mikla B.B., Slivka V.Y., Myhalko I.P., Nagy Y.Y.(1999) Edge optical absorption of amorphous semiconductors As_xSe_{1-x} at $x=0\div 0.15$ [Kray optuchnoho pohlyunannya necystalichnyh napivprovidnykh As_xSe_{1-x} pru $x=0\div 0.15$] Scientific Herald of Uzhhorod University. Series Physics [Nauk. Visn. Uzhhorod. Univ. Ser. Fiz.], No 4, pp. 43-49.
4. Shpotko D., Kremers S., Woda M. Resonant bonding in crystalline phase change materials. // Nature Materials. – 2008. – Vol. 7. – P. 653.
5. Ryhan M.Y., Sheets P.P., Rubish V.V.(2007) Features reception and structure of chalcogenide glass-like materials for optical information recording [Osoblyvosti oderzanna ta structura halcohenidnykh sclopodibnykh materialiv dla optuchnoho zapusy informatcii] Storage and Processing data.[Reestracia, zberihanna i obrobka danyh], No 3, pp. 145-156.
6. Rosola I.J., Levko I. V. (2013) The dispersion properties of glasses As_xSe_{1-x} [Duspersijny vlastuvosty stecol As_xSe_{1-x}]. Scientific Herald of Uzhhorod University. Series Physics [Nauk. Visn. Uzhhorod. Univ. Ser. Fiz.], No 33, pp. 7-14.

7. S.H. Wemple. Refractive – index behaviour of amorphous semiconductors and glasses // *Phys.Rev. B.* -1973. –V7, №8. –P.3767-3777.
8. Borec A. N. (1980) The correspondence between the width of the pseudogap and a broken index of non-metallic substances [Sootvetstvie mezdy syrunoj psevdoshely u pokazatelem perelomlenya nemetalichnyh vechestv] *YFZ[YFZ]*, No 4, pp. 680-681.
9. Technical description and user manual spektrofotometri SF-46 (1989) [Technichescoe opisanie u instrucsia po ecspluatacii spectofotometra SF-46] L.: LOMO [L.: LOMO] pp. 31.
10. Semak D.G., Rizak V.M., Rizak I.M.(1999) Photo chalcogenides thermal structural transformation. [Photo termostrukturni peretvorenniya halkogenidiv] Monograph. - Uzhgorod, Transcarpathia, pp. 392 p.
11. M.R.Tubbs. A spectroscopic interpretation of crystalline ionicity // *Phys.Stat.Sol., B.* -1970. –V41, №1. – P.K61-K64.
12. Moss T. (1961) Optical properties of semiconductors [Optycheskye svojstva polyprovidnikov] Moscow: Publishing of foreign literature. [Usdatelstvo inostrannoј literatyry] pp. 304.
13. Pepescu M. A. Non-Crystalline Chalcogenides // *Solid-State and Technology Library.*-2000.-V.8.-377 p.

© Ужгородський національний університет