

УДК 621.315.592

І.Д. Олексеюк, О.В. Марчук, О.В. Парасюк, В.В.Божко, В.В.Галян
**Фізико-хімічні та фізичні властивості стекол системи
Cu₂Se - HgSe - GeSe₂**

*Волинський державний університет ім. Лесі Українки,
263009 Україна, м.Луцьк. пр.Воли 13, тел.(03322) 4-99-72*

В даній роботі встановлено межі області склоутворення в квазіпотрійній системі Cu₂Se - HgSe - GeSe₂. Досліджено оптичне поглинання склоподібних напівпровідникових сплавів в межах 450 < λ(nm) < 2500.

Ключові слова: халькогенідні стекла, квазібінарна система, склоутворення, коефіцієнт поглинання, температурна деформація.

Стаття поступила до редакції 22.09.1999; прийнята до друку 15.10.1999

Останнім часом науковці і інженери все більший інтерес приділяють склоподібним напівпровідникам. Це пов'язано з тим, що ці матеріали знаходять широке практичне застосування в мікроелектроніці, а також є цікавими з теоретичної точки зору в плані дальшого розвитку теорії неупорядкованих

конденсованих систем. До таких матеріалів відносяться халькогенідні стекла.

У квазібінарній системі HgSe - GeSe₂ при загартуванні від 1270 К, існує область склоутворення, що простягається до 54 мол. % HgSe. Одержані стекла володіють цікавим комплексом властивостей і є

Таблиця 1.

Фізико-хімічні властивості стекол системи Cu₂Se - HgSe - GeSe₂.

№ п/п	Склад мол. %			T _g , К	T _c , К	T _m , К	T _{gr} , К	K _G
	GeSe ₂	HgSe	Cu ₂ Se					
1	66,5	28,5	5	573	663	885	0,65	0,41
2	71	24	5	571	667	931	0,61	0,36
3	70	23	5	589	663	905	0,65	0,31
4	78	20	7	541	543	903	0,60	0,39
5	63	35	2	491	589	839	0,59	0,39
6	59	39	2	495	571	841	0,59	0,28
7	73	25	2	529	621	897	0,59	0,33
8	77	23	0	565	659	919	0,59	0,44
9	75	23	2	543	643	925	0,59	0,36
10	73	23	4	493	587	911	0,54	0,29
11	71	23	6	521	611	921	0,56	0,29

перспективними для практичного застосування [1]. З метою одержання нових склоподібних матеріалів, а також

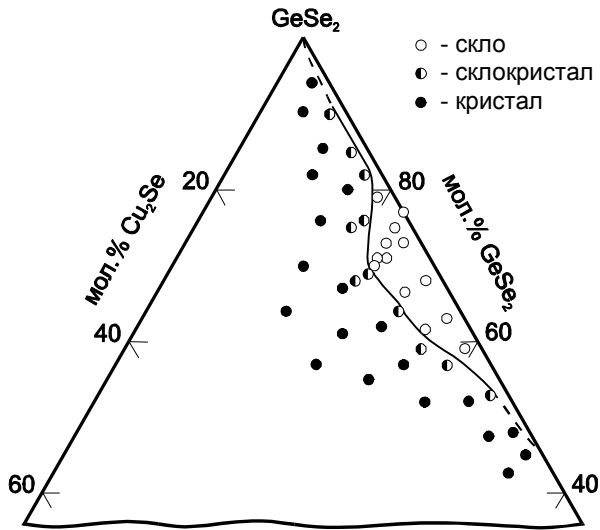


Рис.1. Область склоутворення в системі Cu₂Se - HgSe - GeSe₂.

розширення спектру їх використання проведено дослідження величини області склоутворення і досліджено особливості краю поглинання стекол в квазіпотрійній системі Cu₂Se - HgSe - GeSe₂.

Синтез сплавів досліджуваної системи проводився за слідуючою методикою. Шихта компонулася із елементів високого ступеня чистоти: Cu – ОСЧ 11-4; Ge – ГМО-1; Se – ОСЧ 22-4, а також попередньо синтезованого HgSe (Hg – Р-1). Ампули для синтезу виготовлялися із тонкостінного кварцу (0,5 мм) діаметром 10-12 мм. Компоновку шихти проводили з точністю 0,00005 грама на вагах ВЛР-200; загальна маса наважки становила 1 г. Для запобігання розбризгування розплаву в процесі гартування, а також для зменшення втрат на конденсацію парової фази стінками контейнера використовували термостатування останнього шнуровим азбестом. Синтез проводили одотемпературним методом. Вакуумовані ампули із шихтою нагрівалися із швидкістю 50 - 70 К/год до 1270 К. При цій температурі вони витримувалися 10 годин, після чого проводилося загартування в 25% водний розчин NaCl.

Скловидний стан сплавів контролювався рентгенофазовим (ДРОН 4-13, CuK_α-випромінювання) та мікроструктурним

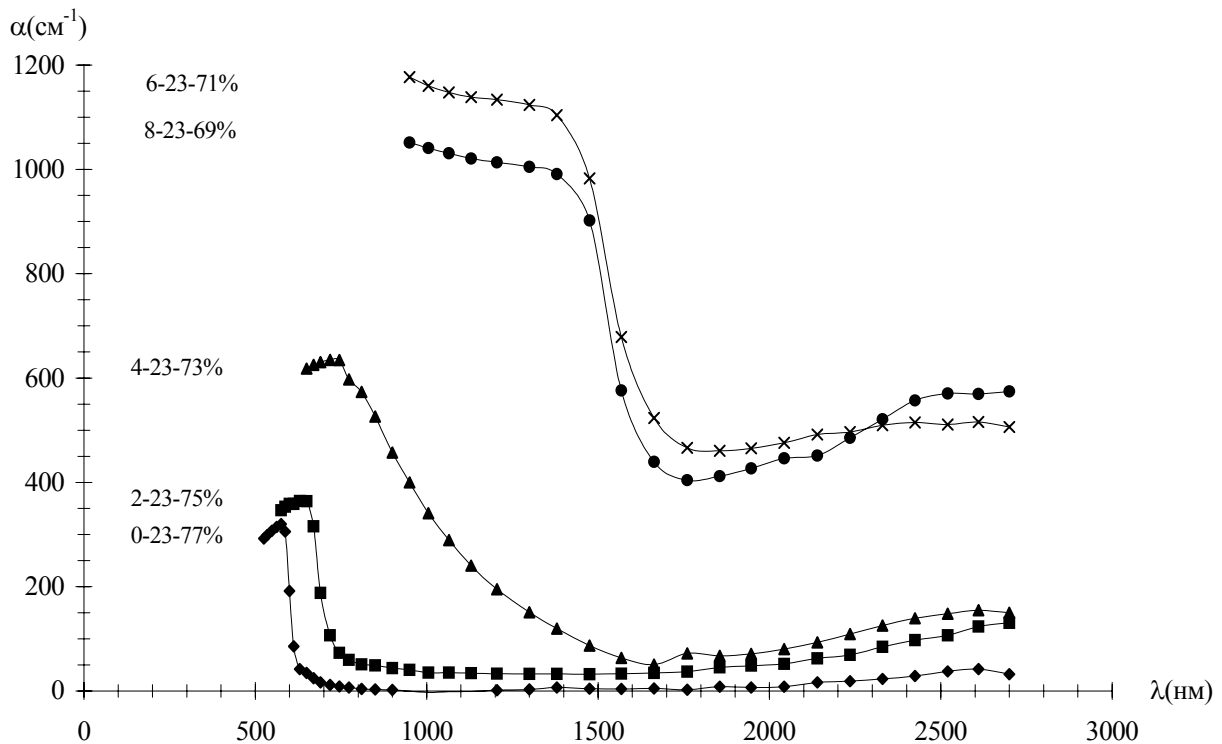


Рис. 2. Спектральний розподіл коефіцієнта поглинання стекол системи Cu₂Se - HgSe - GeSe₂, T=290 K (мол. % HgSe = const).

(мікроскоп ММУ-3) аналізами. Область склоутворення окреслювалася по сплавах, в яких вище наведеними методами не було виявлено присутності кристалічних включень. Одержані стекла представляють собою монолітні блоки чорного кольору.

Визначення характеристичних температур (T_g , T_c , T_m - температура розм'якшення, кристалізації та плавлення відповідно) проводилося на установці типу "Термодент" з використанням блоку підсилення сигналу термопар. Запис кривих нагрівання і

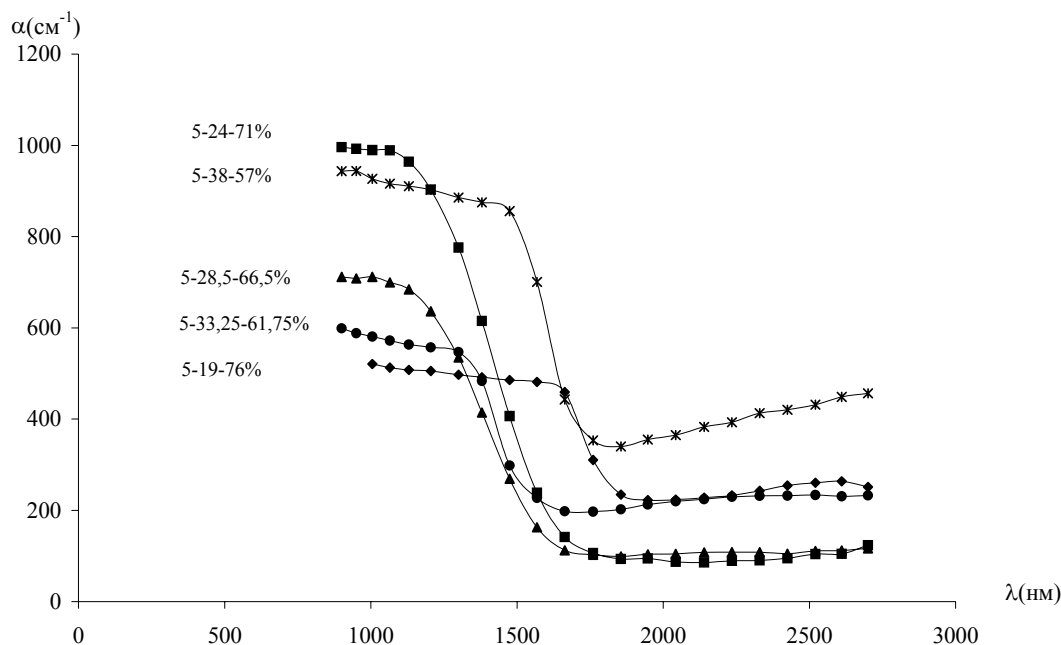


Рис. 3. Спектральний розподіл коефіцієнта поглинання стекло системи $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{HgSe} - \text{GeSe}_2$, $T=290 \text{ K}$ (мол. % $\text{Cu}_2\text{Se} = \text{const}$).

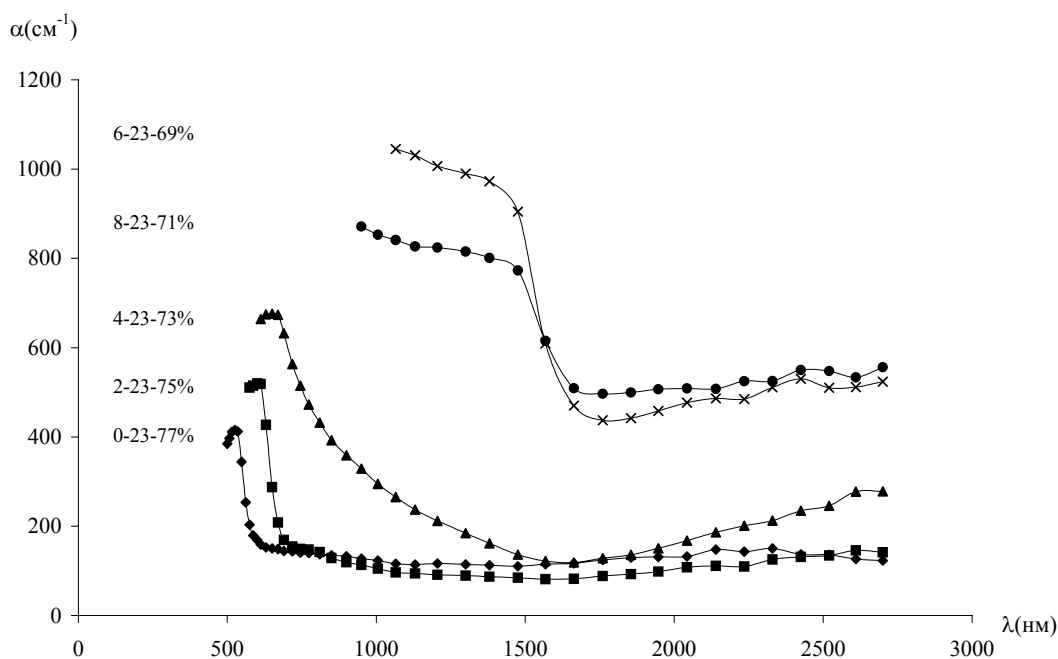


Рис. 4. Спектральний розподіл коефіцієнта поглинання стекло системи $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{HgSe} - \text{GeSe}_2$, $T=77 \text{ K}$ (мол. % $\text{Hg Se} = \text{const}$).

оохолодження здійснювався за допомогою двохкоординатного самописця ПДА-1.

За результатами дослідження 44 сплавів в системі $\text{Cu}_2\text{Se-HgSe-GeSe}_2$ встановлено

область існування стекол. Область витягнута вздовж сторони HgSe-GeSe_2 . Максимальна кількість Cu_2Se яку вдалось ввести в склад скла, становить 7 мол. %

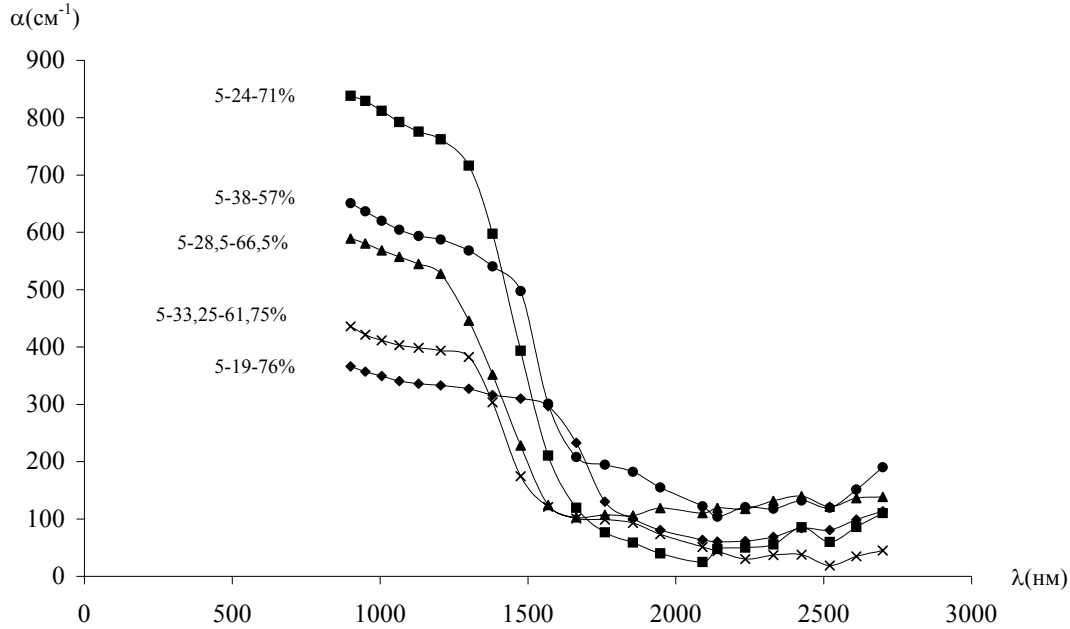


Рис. 5. Спектральний розподіл коефіцієнта поглинання стекол системи $\text{Cu}_2\text{Se - HgSe - GeSe}_2$, $T=77\text{ K}$ (мол. % $\text{Cu}_2\text{Se} = \text{const}$).

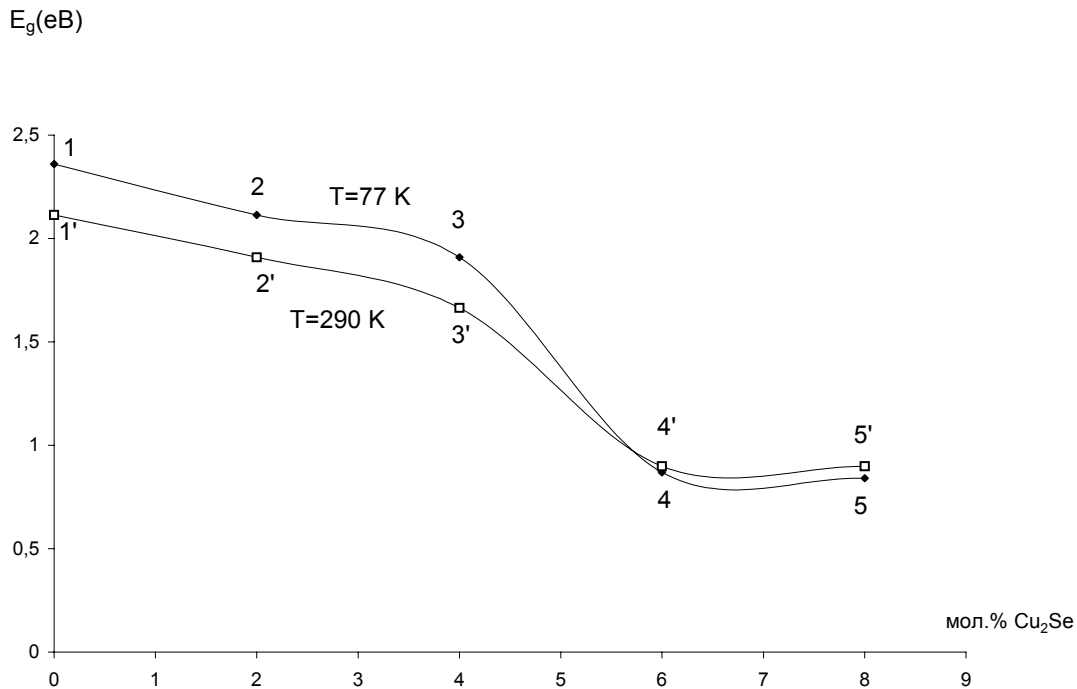


Рис. 6. Залежність енергії оптичної іонізації від складу стекол системи $\text{Cu}_2\text{Se - HgSe - GeSe}_2$ (мол. % $\text{HgSe} = \text{const}$).

(рис. 1).

Дослідження спектрального розподілу коефіцієнта поглинання проводилось по стандартній методиці із синхронним детектуванням. Для дослідження готувались зразки товщиною 0,01 - 0,015 см. Обробка поверхні проводилась механічним способом з використанням алмазних паст різного ступеня зернистості. Для дослідження були взяті сплави по ізоконцентрах HgSe та GeSe₂:

1) (0 - 8) мол. % Cu₂Se, (77 - 69) мол. % GeSe₂, 23 мол. % HgSe;

2) (19 - 38) мол. % HgSe, (76 - 57) мол. % GeSe₂, 5 мол. % Cu₂Se.

На (рис. 2 - 5) подано графіки залежності коефіцієнта поглинання α (см⁻¹) від довжини хвилі λ (nm), в залежності від складу при температурах T=77 K та T=290 K.

Всі досліджувані зразки характеризуються прозорістю в інфрачервоній області спектру та експоненційним спадом коефіцієнта поглинання на краю фундаментального поглинання. Ці властивості є характерними для халькогенідних стекел. За даними спектрального розподілу коефіцієнта поглинання побудовано залежності оптичної енергії іонізації від складу (рис. 6, 7). (Енергія оптичної іонізації визначалась за точкою порогу рухливості, означеної за Моттом [2]). При збільшенні вмісту Cu₂Se в сплавах (рис. 6) енергія оптичної іонізації зменшується. До того ж в інтервалі (0-4) мол. % Cu₂Se енергетична щільність

зменшується плавно, вище 4 мол. % Cu₂Se проявляється різке зменшення E_g при T=77 K та T=290 K. Як впливає з експерименту на межі склоутворення (5 мол. % Cu₂Se - 19 мол. % HgSe - 76 мол. % GeSe₂ та 5 мол. % Cu₂Se - 38 мол. % HgSe - 57 мол. % GeSe₂) E_g набуває мінімального значення (рис. 7) при T=77 K та T=290 K. На рис. 7 також спостерігається максимум оптичної енергії іонізації поблизу 25 мол. % HgSe. Цей висновок підтверджує також рис. 6, оскільки сплави з складом 6 мол. % Cu₂Se - 23 мол. % HgSe - 71 мол. % GeSe₂ та 8 мол. % Cu₂Se - 23 мол. % HgSe - 69 мол. % GeSe₂ знаходиться на межі склоутворення, а енергія оптичної іонізації для них є найменшою.

Важливою характеристикою при дослідженні оптичного поглинання є вплив температури на величину α та E_g. Розглянемо зміну температури сплаву як температурну деформацію. Найбільше вплив температури на край поглинання проявляється в зсуві порогу поглинання внаслідок зміни ширини забороненої зони [3]. Температура викликає зміну міжатомної відстані (в кристалах сталої решітки a₀). Такі зміни можна здійснити не лише температурною деформацією $\Delta(T)$, але й деформацією тиску $\Delta(P)$. Бардін і Шоклі [4] показали, що зміни даного енергетичного рівня при малих деформаціях можна описати за допомогою тензора деформаційного потенціалу E_{ij}.

$$\delta E(\mathbf{r}) = \sum_{ij} E_{ij} W_{ij}(\mathbf{r}), \quad (1)$$

де W_{ij}(**r**) - тензор деформації;

$\delta E(\mathbf{r})$ - зміна енергії рівня в точці **r**.

Для випадку однорідної температурної

деформації $\Delta(T)$ ширина забороненої зони визначається із співвідношення:

$$E_g(T) = E_g(0) + [E_{a,c}(T) - E_{a,v}(T)] + (E_{1,c} - E_{1,v}) \Delta(T), \quad (2)$$

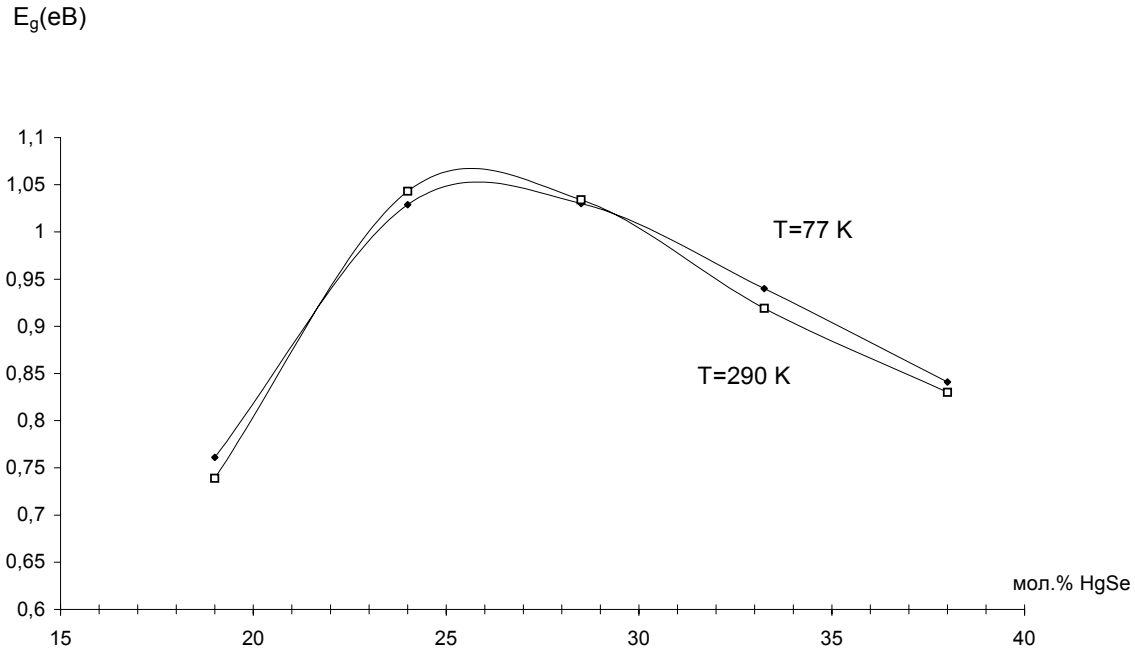


Рис. 7. Залежність енергії оптичної іонізації від складу стекол системи $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{HgSe} - \text{GeSe}_2$ (мол. % $\text{Cu}_2\text{Se} = \text{const}$).

де: $\Delta(T) = \int_0^T \left(\frac{\partial \Delta}{\partial T} \right) dT$ – температурний коефіцієнт розширення;
 $E_{a,c}, E_{a,v}$ – енергія країв зони;
 E_1 – коефіцієнт, що характеризує зміну

положення рівня температури T .
 E_1 – коефіцієнт, що характеризує зміну положення рівня, залежно від температури T .
 Із виразу (2) одержимо:

$$\frac{\partial E_g}{\partial T} = \frac{\partial E_{a,c}}{\partial T} - \frac{\partial E_{a,v}}{\partial T} + (E_{1,c} - E_{1,v}) \frac{\partial \Delta}{\partial T}. \quad (3)$$

Температурну деформацію досліджено при вимірюванні залежності $\alpha(\lambda)$ (α (cm^{-1}) – коефіцієнт поглинання) на краю фундаментального поглинання при температурах $T = 77$ та $T = 290$ К. В сплавах системи $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{HgSe} - \text{GeSe}_2$ виявлено зсув краю поглинання. Причому при пониженні температури до рідкого азоту ($T = 77$ К) л. % GeSe_2 зменшується (рис.6). В багатодолинному напівпровіднику різні долини характеризуються різними

енергія оптичної іонізації E_g як збільшувалась так і зменшувалась, в залежності від складу зразків. Наприклад, в стеклах (0 - 4) мол. % $\text{Cu}_2\text{Se} - 23$ мол. % $\text{HgSe} - (77 - 73)$ мол. % GeSe_2 при пониженні температури E_g зростає, в стеклах (6-8) мол. % $\text{Cu}_2\text{Se} - 23$ мол. % $\text{HgSe} - (71-69)$ мол. % GeSe_2 зменшується. Це можна пояснити коефіцієнтами $E_{1,c}, E_{1,v}$ (формула 3). Тому можливі випадки:

$$1) \frac{\partial E_g}{\partial T} > 0; \quad 2) \frac{\partial E_g}{\partial T} < 0; \quad 3) \frac{\partial E_g}{\partial T} = 0.$$

Таблиця 2.

Залежність температурної деформації від складу.

Склад, мол. %			$\frac{\partial E_g}{\partial T} \left(\frac{eB}{град} \right)$
Cu ₂ Se	HgSe	GeSe ₂	
0	23	77	$-11,55 \cdot 10^{-4}$
2	23	75	$-9,61 \cdot 10^{-4}$
4	23	73	$-11,50 \cdot 10^{-4}$
6	23	71	$1,41 \cdot 10^{-4}$
8	23	69	$2,72 \cdot 10^{-4}$
5	19	76	$-10,33 \cdot 10^{-5}$
5	24	71	$6,57 \cdot 10^{-5}$
5	28,5	66,75	$1,88 \cdot 10^{-5}$
5	33,25	61,75	$-16,43 \cdot 10^{-5}$
5	38	57	$-5,16 \cdot 10^{-5}$

Найбільш поширений є випадок 2. Для сплавів, досліджених в даній роботі, значення $\frac{\partial E_g}{\partial T}$ подано в таблиці 2. Як видно

із (таблиці 2) $\frac{\partial E_g}{\partial T}$ набуває як додатних, так

і від'ємних значень. Вираз (2) допускає можливість таких випадків.

Порівняємо спектральний розподіл коефіцієнта поглинання стекол по ізоконцентраті (мол. % Cu₂Se = const) при різних температурах: T=77 та T=290 К (рис. 5, 3). На ділянці з енергією фотонів вище "експоненційного хвоста" спостерігається зменшення коефіцієнта поглинання при температурі рідкого азоту, порівняно із

значенням α при нормальних умовах. Те ж саме відбувається на ділянці графіка в інфрачервоній області спектру при $\lambda > 1,9$ мкм. Як відомо коефіцієнт поглинання пропорційний інтегралу по всіх можливих параметрах станів, що розділені енергією $h\nu$ від добутку густин початкових і кінцевих станів [5]. Крім того, якщо переходи відбуваються за участю фононів, то коефіцієнт α пропорційний ймовірності взаємодії з фононами, яка сама є функцією числа фононів N_p енергією E_p , тобто $f(N_p)$. Виходячи із вище викладених міркувань, кінцева формула коефіцієнта поглинання для переходів з поглинанням фонона має вигляд:

$$\alpha(h\nu) \sim N_p \cdot (h\nu - E_g + E_p)^2. \quad (3)$$

Формула (4) визначає залежність $\alpha = \alpha(h\nu)$ для непрямих переходів між непрямими

долинами. $N_p = \frac{1}{\exp\left(\frac{E_p}{kT}\right) - 1}$ – число

фононів, що підлягає статистиці Бозе –

Ейнштейна. Таку ж залежність $\alpha(h\nu)$ отримали Н. Мотт і Е. Девіс [2] для склоподібних напівпровідників з енергією $h\nu$ вище "експоненційного хвоста":

$$\alpha(h\nu) \sim (h\nu - E_0)^2,$$

де E_0 – величина щілини рухливості.

Відомо, що при низьких температурах густина фононів невелика, тому при зменшенні N_p у формулі (3), $\alpha(h\nu)$ теж зменшується, що і спостерігається

експериментально. Зміну знака $\frac{\partial E_g}{\partial T}$ (2)

для різного компонентного складу стекел (таб. 2) можна пов'язати із заміною одних переходів між енергетичними рівнями іншими.

- [1] D. Olekseyuk, O.V. Parasyuk, V.V. Bozhko, I.I Petrus', V.V. Galyan. Physico-chemical and physical properties of glasses of the HgSe - GeSe₂ system // *J. Functional materials*, **3**, pp. 550 – 553 (1999).
- [2] Н. Мотт, Э. Девис *Электронные процессы в некристаллических веществах*: Т.1 Пер. с англ. - М.: Мир, 472 с. (1974).
- [3] *Оптические свойства полупроводников*. под ред. Р. Уиллардсона, И.А. Бира. М.: Мир, 368 с. (1970).
- [4] J. Bardeen, W. Shockley // *Phys. Rev.* **80**, P. 72 (1950).
- [5] Ж. Панков *Оптические процессы в полупроводниках*. - М.: Мир, 456 с. (1973).

I.D.Olekseyuk, O.V.Marchuk, O.V.Parasyuk, V.V.Bozko, V.V.Galyan

Physics and chemical properties of the glass system Cu₂Se - HgSe - GeSe₂

*Lesya Ukrainka Volynj State Universitu,
Voli av., 13, Lutsk, 263009, Ukraine tel.:(03322) 4-99-72*

Is determined the border of glass-originating in 3-quasysystem Cu₂Se - HgSe - GeSe₂. The optical absorption glass-semiconducting alloys in borders 450< λ (nm)<2500 is investigated.