

УДК 621.315.592

Н.В. Юркович, І.Й. Росола, І.М. Миголинець, А.В. Лада
**Вплив концентрації модифікатора на край власного
поглинання структур змінного складу $\text{Ge}_2\text{S}_3+\text{Bi}$ (Pb,Te)**

*Ужгородський національний університет
88 000, Україна, м. Ужгород, вул. Підгірна, 46, E-mail: yurkov@ssed.univ.uzhgorod.ua*

Приводяться результати експериментального дослідження оптичного поглинання градієнтних плівок $\text{Ge}_2\text{S}_3 + \text{Bi}(\text{Pb},\text{Te})$. Встановлено, що край власного поглинання даних структур добре узгоджується з відомим законом Тауца. Виявлена немонотонність зміни оптичних параметрів зі зміною концентрації і типу елемента-модифікатора.

Ключові слова: градієнтна структура, модифікатор, оптичні параметри.

Стаття поступила до редакції 16.05.2001; прийнята до друку 8.06.2001

Відомо [1,2], що при введенні модифікатора в матрицю Ge_2S_3 суттєво змінюються оптичні та електричні властивості як під час синтезу скла, так і, особливо ефективно, при напиленні з них градієнтних структур. В таких неоднорідних структурах виявлена електрорушійна сила, досліджені особливості прояву фотовольтаїчного ефекту. Тому вивчення впливу на електричні та оптичні властивості

типу і концентрації модифікаторів залишається актуальною задачею. Метою даної роботи було дослідження впливу елемента-модифікатора на край власного поглинання градієнтних структур $\text{Ge}_2\text{S}_3 + \text{Bi}(\text{Pb},\text{Te})$. Мотивацією вибору елементів-модифікаторів є те, що вони мають як напівпровідникові (Bi,Te), так і металічні властивості, а також різне положення електродних потенціалів відносно

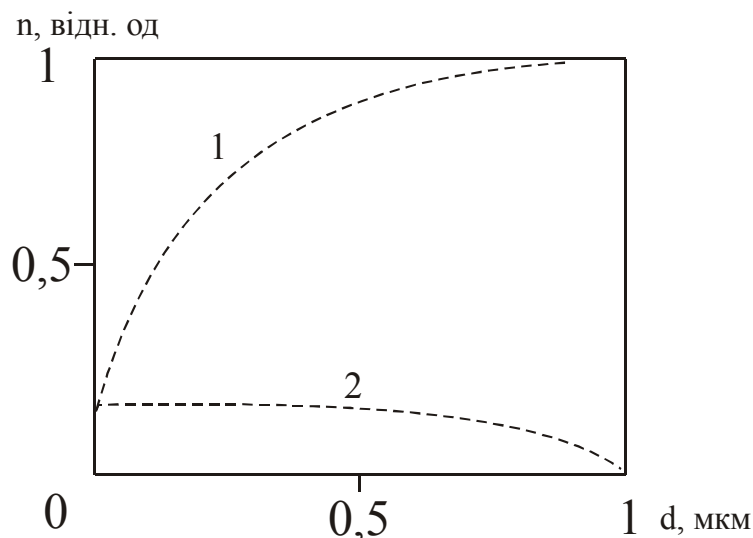


Рис. 1. Розподіл складових компонент градієнтної структури по товщині: 1 – Ge_2S_3 , 2 – Bi .

водневого.

Тонкоплівкові градієнтні структури одержувались у вакуумі з використанням двох окремих випаровувачів [3]. Змінюючи температуру одного з них, встановлювався необхідний потік пари модифікатора, а наперед заданий розподіл трисульфіду германію забезпечувався кількісною подачею речовини у другий випаровувач. Примірний розподіл складових компонент градієнтної структури по товщині приведено на рис. 1. Аналогічно одержувались струк-

тури з свинцем і телуrom.

Дослідження краю власного поглинання проводили в спектральному діапазоні $0,33 \div 1,10$ мкм на спектрофотометрі СФ-46. Товщини плівок вибирались із врахуванням концентраційних профілів розподілу металу по товщині шару і знаходились в межах $1 \div 3$ мкм. Коефіцієнт поглинання визначався по величині коефіцієнтів відбивання і пропускання з врахуванням багаторазового відбивання в шарі:

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

$$R_1 = \left(\frac{n_1 - 1}{n_1 + 1} \right)^2 \quad R_2 = \left(\frac{n_2 - 1}{n_2 + 1} \right)^2 \quad R_3 = \left(\frac{n_1 - n_2}{n_1 + n_2} \right)^2$$

де d – товщина зразка, T – коефіцієнт пропускання, R_1, R_2, R_3 – коефіцієнти відбивання відповідно підкладка-повітря, плівка-повітря, підкладка-плівка, n_1 – показник заломлення скла., n_2 – показник заломлення матеріалу.

Одержані градієнтні структури $Ge_2S_3+Bi(Pb,Te)$ були аморфними, мали високу механічну і хімічну стабільність тільки для обмеженої концентрації елементів-модифікаторів. Тому дослідження краю власного поглинання виконані в інтервалі концентрацій $0 \div 11$ ат.%, Bi ,

$0 \div 10$ ат.%, Pb , $0 \div 15$ ат.%, Te . Обмеженість концентрації елемента-модифікатора в склоподібній матриці Ge_2S_3 пояснюється як особливостями мікронеоднорідної структури, здатністю до можливого відхилення складу від стехіометрії Ge_2S_3 , так і високою спорідненістю та енергетичною вигідністю реакції взаємодії модифікатора і халькогену. Дійсно [4], до визначеної межі концентрації введений модифікатор не утворює індивідуальної сполуки з компонентами градієнтного шару, а тільки впроваджується в матрицю Ge_2S_3 ,

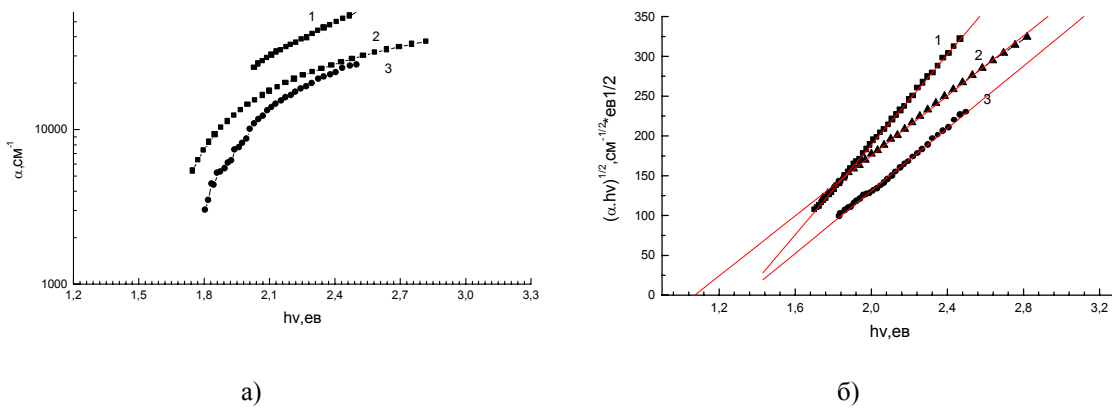


Рис. 2. Край оптичного поглинання градієнтних структур Ge_2S_3+Bi :
 1 – $Bi - 9,8$ ат%; 2 – $Bi - 10,8$ ат%; 3 – $Bi - 9,4$ ат%, представлений у вигляді двох залежностей:
 а) $\alpha = f(hv)$, б) $\sqrt{\alpha \cdot hv} = f(hv)$.

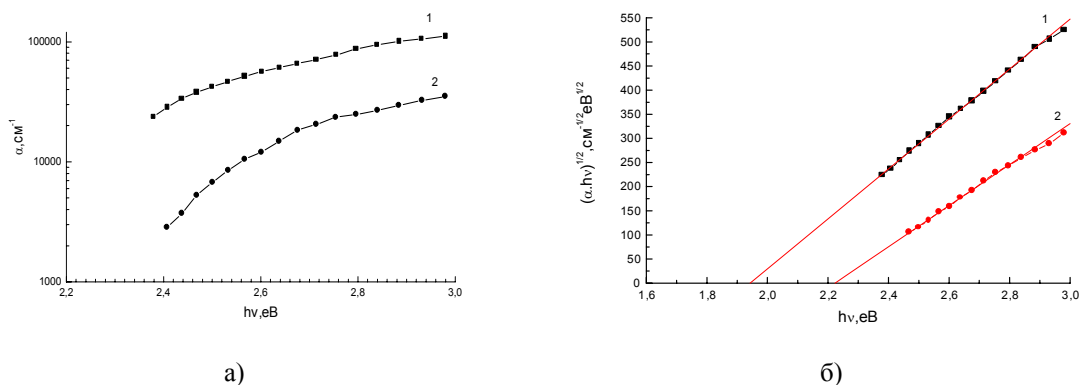


Рис. 3. Край оптичного поглинання градієнтних структур $\text{Ge}_2\text{S}_3+\text{Pb}$: 1 – Pb – 10 ат%; 2 – Pb – 6 ат%, представлений у вигляді двох залежностей а) $\alpha = f(h\nu)$, б) $\sqrt{\alpha \cdot h\nu} = f(h\nu)$.

насичуючи свої валентні зв'язки. Модифікатор взаємодіє в основному з дефектами структури шару, утворюючи різні її фрагменти. В залежності від типу вихідної структури, відбувається як її зміцнення, так і розрихлення, що проявляється на електрофізичних та оптичних параметрах. В рамках зонних уявлень, взаємодія елемента-модифікатора з сіткою скла приводить до виникнення флуктуацій потенціалу. При надлишковому вмісті модифікатора відбувається утворення нових структурних одиниць, що сприяє кристалізації шару.

На рис. 2а – 4а представлені графіки залежності коефіцієнта поглинання від енергії падаючого світла, а рис. 2б – 4б відображають варіації “зони Тауца” в залежності від типу та вмісту домішок (Ві,

Pb, Te). Видно (рис. 2б), що з вмістом Ві оптична зона E_τ практично лінійно спадає із збільшенням вмісту Ві і тільки при максимальному вмісті (~11 ат.%) відбувається певне відхилення від лінійності, що говорить про ступінь розупорядкування даної структури. Визначені ширини заборонених зон становлять: $E_g = 1,33$ eV (Ві – 9,4 ат.%), $E_g = 1,32$ eV (Ві – 9,8 ат.%), $E_g = 1,07$ eV (Ві – 10,8 ат.%).

Аналізуючи рис. 3б видно, що вміст свинцю в матриці призводить до лінійної залежності. Причому при дослідженні плівок з вмістом Pb > 10 ат.% спостерігається сильно затянутий край поглинання та мале пропускання, що говорить про велику кількість домішкових центрів і можливість релеєвського розсіювання. Визначені ширини заборонених зон мають

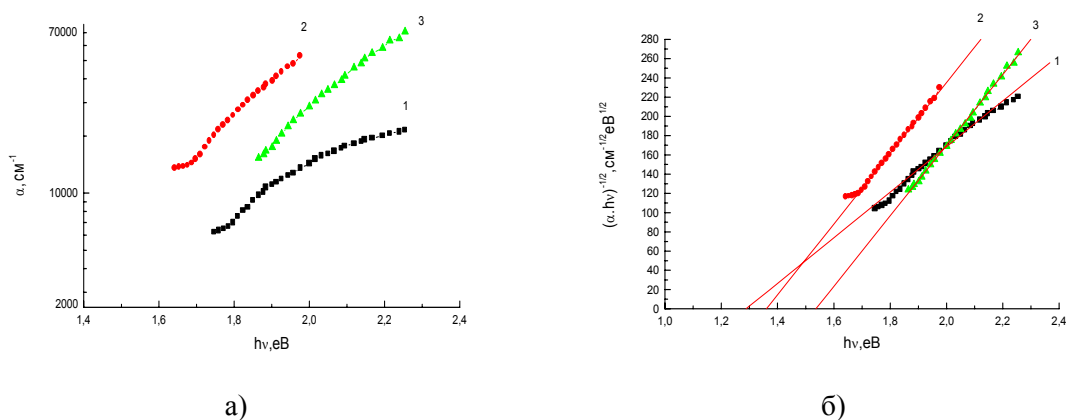


Рис. 4. Край оптичного поглинання градієнтних структур $\text{Ge}_2\text{S}_3+\text{Te}$: 1 – 14,8 ат.% Te; 2 – 14 ат.% Te; 3 – 9,9 ат.% Te, представлений у вигляді двох залежностей а) $\alpha = f(h\nu)$, б) $\sqrt{\alpha \cdot h\nu} = f(h\nu)$.

такі значення $E_g=1,94$ eV (Pb – 10ат.%), $E_g= 2,2$ eV (Pb – 6 ат.%).

Для градієнтної структури Ge_2S_3+Te (див. рис. 4б) спостерігається деяка неупорядкованість в розміщені кривих, яка, можливо, відбувається внаслідок наявності двох халькогенів (S, Te), можливого взаємозаміщення елементів, яке і призводить до неупорядкованості. Шляхом екстраполяції кривих визначені ширини заборонених зон, що мають такі значення: $E_g=1,38$ eV (Te – 9,9 ат.%), $E_g=1,33$ eV (Te – 14 ат.%), $E_g=1,32$ eV (Te – 14,8 ат.%).

Аналіз експериментальних результатів показує, що край власного поглинання досліджуваних структур добре узгоджується з відомим законом Тауца [5]:

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

де E_τ – зона Тауца, c – const, що відображає характер зростання поглинання з енергією.

Як виявляється, значення оптичної щільності E_g

$$[(\alpha \cdot hv)^{1/2} \sim f(hv)]$$

зменшується із збільшенням вмісту модифікатора.

В області енергії квантів менших E_g коефіцієнт поглинання експоненціально залежить від енергії фотонів (див. рис. 2б – 4б) внаслідок аналогічного розподілу локальних станів, а також наявності в неоднорідних шарах внутрішніх полів.

Таким чином, по мірі збагачення шарів модифікатором (Bi, Pb, Te), край поглинання зміщується в довгохвильову область, зменшується різкість наростання поглинання градієнтної плівки з енергією падаючого світла, що характеризує збільшення ступені розупорядкування одержаної структури і як наслідок – зменшення ширини забороненої зони, розширення вершини валентної зони та дна зони провідності.

- [1] І.І. Шовак, Н.В. Юркович, А.В. Лада, В.П. Пинзеник. Електрорушійна сила і фотовольтаїчний ефект у неоднорідних плівках $Ge_2S_3+Al(Bi)$ // *УФЖ*, **43**(6), сс. 728-730 (2000).
- [2] Д.І. Блецкан, Н.В. Юркович, В.М. Кабацій, І.М. Митровцій, І.М. Миголинець, М.Ю. Січка. Оптичні властивості і ЕПР стекол GeS_2 і $GeSe_2$, модифікованих телуром // *Вісник Ужгородського університету. Фізика*, **5**, сс. 35 – 45 (1999).
- [3] І.І. Шовак, І.М. Миголинець, І.І. Попович, Е.П. Бобонич. Технологічні засоби і пристрої одержання градієнтних плівок // *Праці Українського Вакуумного товариства*, **1**, сс. 104-106 (1995).
- [4] З.У. Борисова. *Хімія склообразных полупроводников*. ЛГУ, Л., 250 с. (1972).
- [5] J. Tauc, R. Grigorovici, A. Vancu. Optical and Electronic Structure of Amorphous Germanium // *Phys. Stat. Sol.*, **15**(627), pp. 627-637 (1966).

N.V. Yurkovich, I.J. Rosola, I.M. Migolinet, A.V. Lada

The Influence of the Modifier Concentration at the Edge of the Absorption of the $Ge_2S_3 + Bi(Pb,Te)$ Structures of Changeable Content.

*Uzhgorod national university, Pidhirna str., 46, Uzhgorod, 88 000, Ukraine,
E-mail: yurkov@ssed.univ.uzhgorod.ua*

The results of the experimental investigation of the optical absorption of $Ge_2S_3 + Bi(Pb,Te)$ gradient films have been represented. It is shown, that the Taucs law can be applied to such structures. The nonmonotonous change of the optical parameters alongside with the change of concentration and the type of the element – modifier is detected.