

## ОПТИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ АМОΡФНЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ СИСТЕМЫ Se-S

Н.З.ДЖАЛИЛОВ, Г.М.ДАМИРОВ

*Институт физики НАН Азербайджана*

*AZ-1143, Баку, пр. Г.Джавида, 33*

Работа содержит результаты измерения коэффициентов отражения  $R(E)$  системы  $Se_{100-x}S_x$  ( $x=0;5;10;20;30;40;50$ ) в интервале энергии света  $1\div 6\text{eV}$ , падающего нормально на поверхность образца. Определены оптические функции, такие как  $-\text{Im}\epsilon^{-1}$ ,  $-\text{Im}\epsilon(\epsilon+1)^{-1}$ ,  $\epsilon_2 E^2$ ,  $\epsilon_2 E$ ,  $n_{\text{eff}}$ ,  $\epsilon_{0,\text{eff}}$ , коэффициентов ( $\alpha$ ,  $\beta$ ) аморфных твердых растворов системы. Изменения оптических функций в зависимости от состава системы  $Se_{100-x}S_x$  объясняются на основе изменения плотности электронных состояний в зависимости от характера конфигураций атомов, т.е. изменением характера ближнего порядка.

### ВВЕДЕНИЕ

В данной работе представляются результаты определения оптических функций системы  $Se_{100-x}S_x$ . Определены характеристические потери объемных  $-\text{Im}\epsilon^{-1}$  и поверхностных плазмонов  $-\text{Im}\epsilon(\epsilon+1)^{-1}$ ; интегральная функция связанной плотности состояний  $\epsilon_2 E^2$ ; оптическая проводимость  $\epsilon_2 E$ ; эффективное число валентных электронов  $n_{\text{eff}}$ , участвующих в переходах до данной энергии  $E$ ; эффективная диэлектрическая постоянная  $\epsilon_{0,\text{eff}}$ ; электрооптические дифференциальные функции ( $\alpha$ ,  $\beta$ ), в зависимости от состава образцов.

Эти параметры системы Se-S не были изучены. Многие физико-химические свойства полупроводников, как известно, определяются характером их энергетических уровней, знание которых позволяет заранее предвидеть принципиальные возможности осуществления определенных свойств и применения их в полупроводниковой электронике. Халькогенидные стекла [1-4] широко используются в электронографии (ксерографии), для записи оптической информации, в электрических переключателях и запоминающих устройствах.

В расплавленном состоянии между серой и селеном образуются гомогенные растворы [5], которые состоят из смешанных молекул типа Se-Se, Se-S, S-S, что должно привести к изменению их электронной структуры в зависимости от состава системы Se-S.

Задачей данной работы являлось измерение коэффициентов отражения системы  $Se_{100-x}S_x$  в интервале  $1\div 6\text{eV}$  и определение производных его оптических функций в зависимости от их состава. Методика определения оптических параметров полупроводников по коэффициенту отражения ( $R(E)$ ) была представлена в [6,7].

### МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Для получения твердого раствора селен-сера были взяты селен чистотой  $B_5$  и черенковская чистая сера, взвешанные с точностью до 0,0001г. Для лучшей гомогенизации расплава был использован вибрационный метод. Ампулы в течение 3 часов подвергались тряске при температуре  $280^\circ\text{C}$ , т.е. на  $60^\circ\text{C}$  выше температуры плавления селена, а затем ампула с селеном резко опускалась в холодную воду. Все составы Se-S были получены этим способом, из которых затем приготовлены образцы для измерения коэффициента отражения  $R(E)$ . Измерения были проведены в интервале энергии луча  $1\div 6\text{eV}$ , падающего нормально на поверхность образцов.

Известно, что согласно уравнению Максвелла, все оптические параметры взаимосвязаны, что видно из соотношения

$$\frac{\omega^2}{v^2} = \frac{\mu_m}{c^2} 4\pi\sigma(i\omega) + \frac{\mu_m \epsilon}{c^2} \omega^2,$$

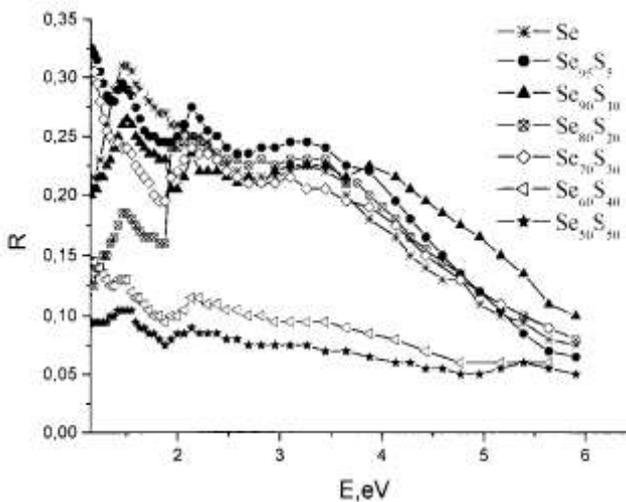
где  $\omega$  – циклическая частота,  $c$  - скорость света в вакууме.

Это соотношение связывает скорость распространения электромагнитной волны  $v$  в среде с магнитной восприимчивостью  $\mu_m$ , электропроводимостью  $\sigma$  и диэлектрической проницаемостью  $\epsilon$ .

Оптические параметры исследованных образцов были рассчитаны на основе экспериментальных данных  $R(E)$  с помощью интегральных соотношений Крамерса-Кронинга. Процедура определения оптических параметров полупроводников на основе экспериментальных данных по отражению изложена в [8].

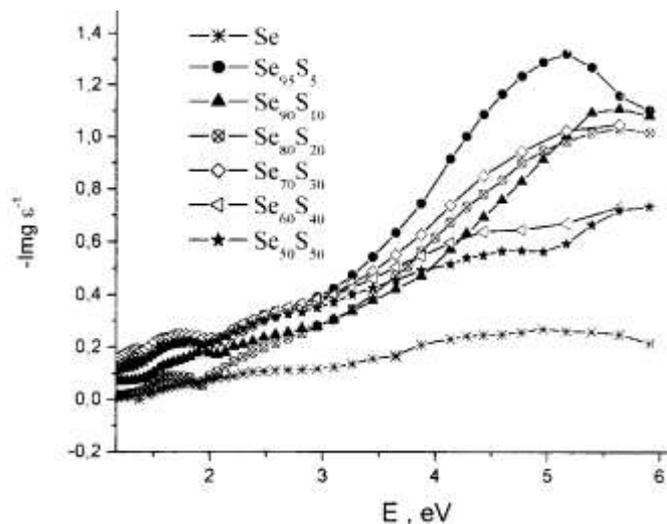
### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На основе экспериментально измеренных коэффициентов отражения  $R(E)$  в интервале энергии  $1 \div 6$  eV светового луча, падающего нормально на поверхность исследованных образцов, определены функции оптических параметров системы Se-S. На Рис.1 представлены результаты измерения. Как видно из рисунка, коэффициенты отражения системы Se-S зависят от содержания серы в селене.



**Рис.1.**

Коэффициенты отражения  $R(E)$  твердых растворов системы  $Se_{100-x}S_x$ .



**Рис.2.**

Объемные диэлектрические потери электронов  $-Img^{-1}(E)$  твердых растворов системы  $Se_{100-x}S_x$ .

Дисперсионные зависимости функций  $-Img \epsilon^{-1}$ ,  $-Img (\epsilon+1)^{-1}$ ,  $\epsilon_2 E^2$ ,  $\epsilon_2 E$ ,  $n_{eff}$ ,  $\epsilon_{0,eff}$ , коэффициентов  $(\alpha, \beta)$  для различных составов системы Se-S были определены на основе их коэффициентов отражения, и результаты представлены на Рис.2-7, соответственно.

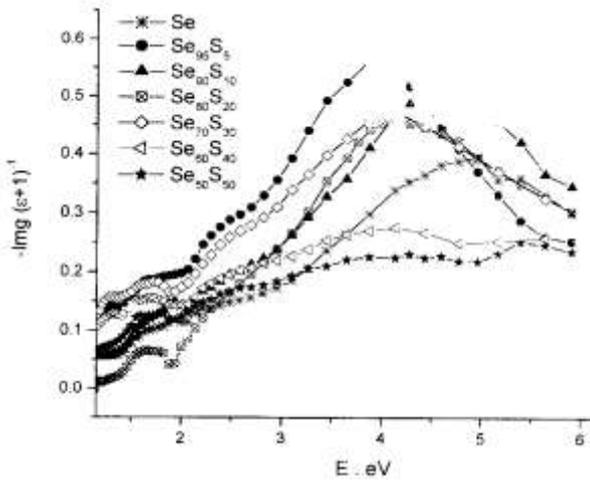
В Таблице приведены значения оптических переходов в твердых аморфных образцах системы Se-S для различных составов, определенные по максимумам частотной зависимости оптической проводимости в области энергии  $1 \div 6$  eV. Из Таблицы видно, что значения оптических переходов зависят от состава системы Se-S и это зависит от их электронной структуры.

Как отмечается в [9], в области энергий оптических переходов  $E > E_g$  ( $E_g$  - минимальная энергия межзонных переходов, называемая энергией запрещенной зоны) изучение поглощательных переходов на материалах невозможно из-за большой величины поглощения. Единственным эффективным методом при этом

остается отражение. Аналитические сингулярности мнимой части комплексной диэлектрической постоянной  $\epsilon_2(E)$  и функции, связанные плотностями состояний  $dN/dE$ , при этом почти совпадают. Основной вклад в аналитическую сингулярность функции  $dN/dE$  при этом вносит градиент межзонных расстояний

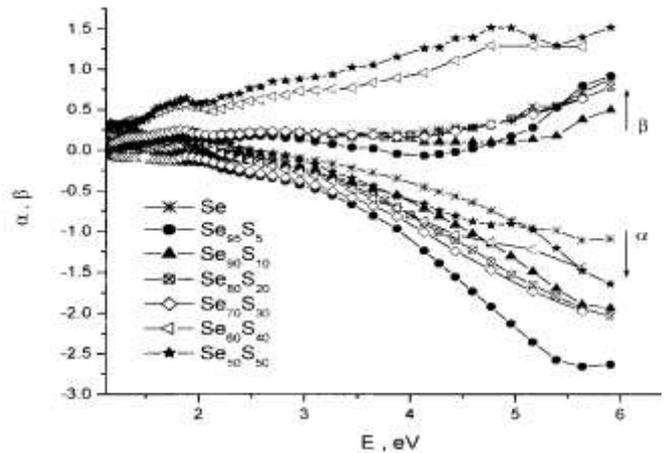
$$\frac{dN_{ij}}{dE} \sim \int \frac{dS_k}{|\nabla_k E_{ij}|},$$

где  $E_{ij}(k) = E_j(k) - E_i(k)$  - расстояние между зоной проводимости и валентной зоной. Теоретически из структуры зон могут быть рассчитаны значения  $dN/dE$  вблизи критических точек в  $k$ -пространстве, определяемых выражением  $|\nabla_k E_{ij}| = 0$ , а также положение критических точек и тип переходов.



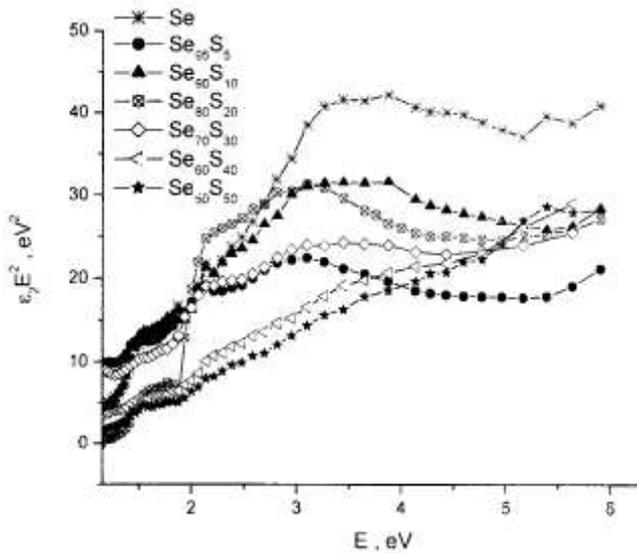
**Рис.3.**

Поверхностные диэлектрические потери электронов  $-\text{Img}(\epsilon+1)^{-1}(E)$  твердых растворов системы  $\text{Se}_{100-x}\text{S}_x$ .



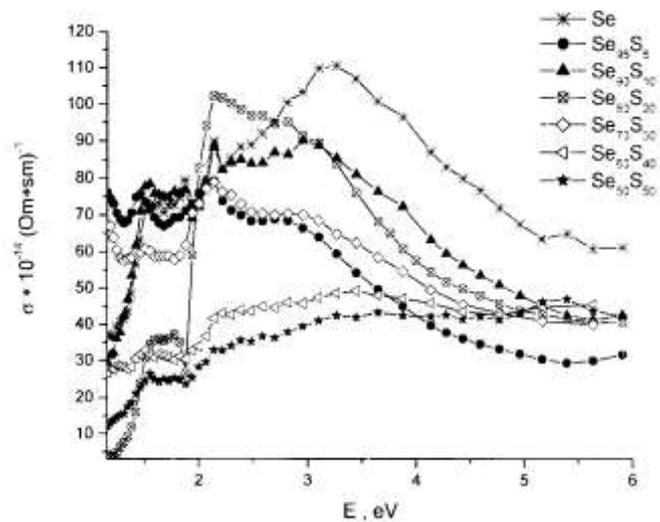
**Рис.4.**

Электрооптические дифференциальные функции  $\alpha, \beta$  ( $E$ ) твердых растворов системы  $\text{Se}_{100-x}\text{S}_x$ .



**Рис.5.**

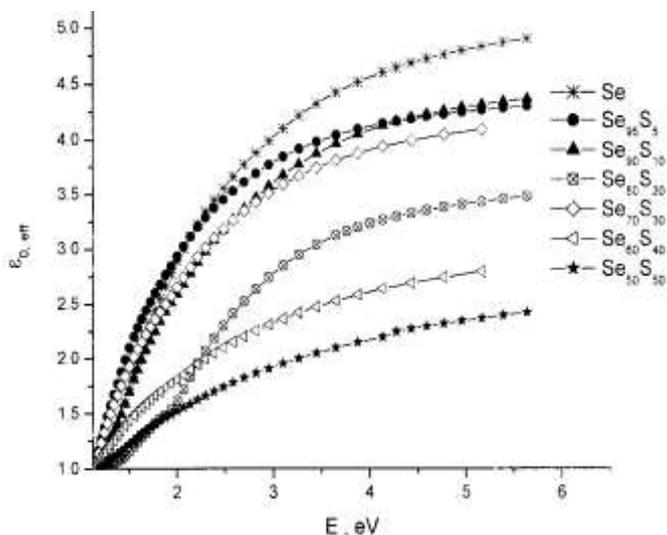
Межзонная интегральная функция связанной плотности состояний  $\epsilon_2 E^2(E)$  твердых растворов системы  $\text{Se}_{100-x}\text{S}_x$ .



**Рис.6.**

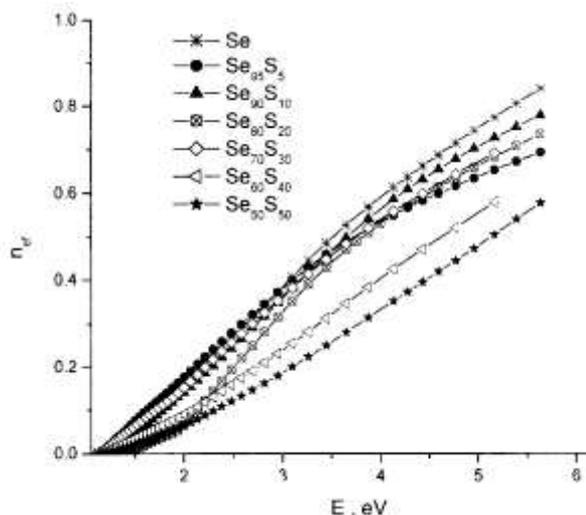
Оптическая проводимость  $\epsilon_2 E(E)$  твердых растворов системы  $\text{Se}_{100-x}\text{S}_x$ .

Анализ функций  $\epsilon_2(E)$ ,  $dN/dE$  и коэффициента отражения  $R(E)$  показывает, что расположение в спектре энергии и характер пиков одинаковы или весьма близки для этих параметров. Поэтому при помощи непосредственного сопоставления экспериментальных данных о кривых отражения кристаллов в области  $E > E_g$  с теоретическими расчетами функции  $dN/dE$  можно определить величины соответствующих межзонных промежутков и природы зон.



**Рис.7.**

Эффективная диэлектрическая постоянная  $\epsilon_{0,eff}(E)$  твердых растворов системы  $Se_{100-x}S_x$ .



**Рис.8.**

Эффективное число валентных электронов  $n_{eff}(E)$ , участвующих в переходах до данной энергии  $E$  твердых растворов системы  $Se_{100-x}S_x$ .

Известно, что одним из важных параметров полупроводника является наименьшая энергия  $E_g$  между занятыми и свободными состояниями. Для некристаллических материалов характерны высокая прозрачность в широкой области энергии  $E < E_g$ . Известно несколько способов ее определения и оценок по уровню коэффициента поглощения  $\alpha(E)$  длинноволнового края поглощения. Точное значение  $E_g$  для некристаллических полупроводников дискуссионно, и обсуждение характера спектра  $\alpha(E)$  в моделях Урбаха или Тауца производится без оценок  $E_g$  [10]. По модели Тауца  $E_g$  определяется для значения  $\alpha(E) = 10^3 \text{ см}^{-1}$ .

Как отмечается в [11], одинаково пригодным для кристаллических и некристаллических веществ понятием является плотность состояний  $N(E)$ . По имеющимся результатам экспериментальных данных ход плотности состояний в некристаллическом теле не сильно отличается от соответствующего хода плотности состояний в кристалле. Тонкая структура в первом случае может быть смазана, и в запрещенной зоне могут появиться локальные состояния. Зонная структура, в общем, при этом определяется ближним порядком атомов. Согласно [12], нельзя провести принципиальной границы между монокристаллическим, поликристаллическим и аморфным состояниями веществ. Наличие зонной структуры: запрещенной зоны и зоны проводимости – может быть выведено из факта существования ближнего порядка атомов, и для такого вывода нет необходимости требовать периодического расположения атомов.

Как показывают авторы [13-15], структура неупорядоченного бинарного соединения может рассматриваться как совокупность различных базисных кластеров, представленных в структурной матрице с различным статическим весом и погруженных в эффективную среду. Как отмечают авторы работы [16], основной вклад в плотность электронных состояний дает ближний порядок. Однако,

поскольку ближний порядок в бинарных соединениях может существенно изменяться от узла к узлу в структурной матрице аморфного вещества, именно статистика базисных кластеров определяет окончательную плотность электронных состояний. При подборе композиции базисных кластеров следует иметь также химическое упорядочение в системе, т.е. в нашем случае необходимо учитывать характерные энергии связей S-S, Se-S, Se-Se (280, 255, 225 кДж/моль, соответственно) [10]. Как показывается в [10], кластерные модели вытекают из очевидного физического представления. Так при охлаждении расплава или в процессе образования аморфных веществ другим путем могут возникать низкомолекулярные структурные конфигурации, что сопровождается определенным выигрышем в энергии. Из-за того, что такие образования характеризуются особой симметрией, они не могут служить ни зародышами кристаллов, ни центрами роста твердых аморфных фаз.

**Таблица.**

Межзонные переходы в твердых аморфных образцах системы Se-S в области энергии  $1 \div 6 \text{ эВ}$ , определенные по максимумам проводимости.

Образцы						
Se	Se <sub>95</sub> S <sub>5</sub>	Se <sub>90</sub> S <sub>10</sub>	Se <sub>80</sub> S <sub>20</sub>	Se <sub>70</sub> S <sub>30</sub>	Se <sub>60</sub> S <sub>40</sub>	Se <sub>50</sub> S <sub>50</sub>
1.5037	1.4118	1.1829	1.4980	1.1800	1.1802	1.2727
1.5486	1.4561	1.2358	1.5460	1.4179	1.2416	1.3404
1.6264	1.5472	1.5029	1.5878	1.5024	1.2728	1.4118
1.7187	1.7725	1.5472	1.6297	1.5502	1.4124	1.5509
1.8669	2.0617	1.7725	1.7724	1.6346	1.5005	1.6752
2.1414	2.1368	1.8746	1.8205	1.7235	1.6300	1.7724
2.3783	2.6968	2.1380	2.0014	1.9370	1.8200	2.0026
2.8095	2.8174	2.2992	2.0654	2.0659	1.9370	2.1367
3.0987	3.0992	2.3854	2.1367	2.1371	2.1379	2.3854
3.2614	-	2.7005	2.2192	2.2938	2.2127	2.5848
3.4400	-	2.9528	2.5799	2.8196	2.3835	3.0980
3.8809	-	3.0992	2.8199	2.9519	2.5855	3.2642
4.5900	-	3.8734	3.0980	3.0987	2.8165	3.6469
5.3872	-	-	3.2642	3.4433	3.0956	4.2747
-	-	-	-	-	3.2664	4.5897
-	-	-	-	-	3.4428	5.1608
-	-	-	-	-	4.1326	5.3861
-	-	-	-	-	5.1684	-

Гексагональный кристаллический селен состоит из винтообразных цепей, сложенных параллельно друг к другу. Химическая связь внутри цепей имеет ковалентный характер и очень сильна, а связь между цепями является слабой связью типа Ван-дер-Ваальса. В жидкой фазе можно считать, что цепи ориентированы случайным образом. При быстром охлаждении расплава вязкость становится очень высокой, прежде чем цепи успевают переориентироваться, и возникает стеклообразное состояние.

Добавление теллура в жидкий расплав селена приводит к укорачиванию цепей, поскольку связь Se-Te слабее, чем Se-Se, и кристаллизация при охлаждении облегчается. При добавлении в расплав S, можно сказать, произойдет изменение обратное, так как связь Se-S сильнее связи Se-Se. Аморфный селен представляет собой смесь молекул (замкнутых колец) и полимерных цепей. S, Se и Te имеют координационное число равное 2. В ряду S, Se, Te средние молярные энергии связи

уменьшаются, а температура плавления, плотность при этом растет. Это показывает, что чем сильнее связи в цепи, тем слабее связи между ними.

Неоднозначность структурного упорядочения в композиционных аморфных твердых телах типа  $A_xB_{1-x}$  можно рассматривать, как их общее свойство. Особенности ближнего порядка в окрестности каждого узла обусловлены, во-первых, физическими способами приготовления системы  $A_xB_{1-x}$  и, во-вторых, принципом химического упорядочения, учитывающего «правило 8-N» [12] и значением величин энергии связи соседних атомов.

Разрушение идеальной структуры некристаллического твердого тела происходит в системах, включающих атомы с неподеленными электронными парами. Часто при разрыве связи электронная пара остается на одном из фрагментов, т.е. происходит гетеролитический разрыв связи. При этом возникают один положительно и один отрицательно заряженные дефектные центры в областях ближнего порядка. Необходимая для разрыва связи энергия отчасти компенсируется за счет существования неподеленной электронной пары у атомов, находящихся в ближайшем окружении, и число химических связей в целом не меняется. Таким образом, в гомогенных стеклах стехиометрического состава наряду с колебаниями плотности и имеющимся топологическим разупорядочением различного вида существует еще и структурное разупорядочение. Последнее проявляется в виде положительно и отрицательно заряженных дефектных центров, как и в случае точечных дефектов в кристаллах. В результате доминируют дефекты, реакции образования которых характеризуются наименьшим изменением свободной энергии.

Следует отметить что, в нашем случае синтез материала, изготовление образцов, условия измерения их были одинаковыми для системы  $Se_{100-x}S_x$  ( $x=0;5;10;20;30;40;50$ ). При синтезе твердых растворов различных составов системы  $Se_{100-x}S_x$  придерживались принципа «правило 8-N». Характерные энергии связей для Se-Se, S-S, Se-S различны, так как энергия связей между атомами бинарных аморфных соединений для различных конфигураций ближнего порядка будут различными. И в зависимости от характера изменения ближнего порядка будет меняться электронная структура образцов системы  $Se_{100-x}S_x$  ( $x=0;5;10;20;30;40;50$ ), что видно из представленных Рис. 1-7 и Таблицы. А это, в свою очередь, можно объяснить структурными различиями исследованных образцов системы Se-S с увеличением содержания серы.

1. L.A.Wahab, M.B.El-Den, M.S.Youssef, *Egypt. J. Sol.*, **23** №1 (2000) 71.
2. S.R.Ovshinsky, *Phys. Rev. Letters*, **21** (1988) 1450.
3. L.A.Wahab, *Proceeding of the Second International Conference (Science & Development & Enviroment) Cairo*, (1997) 215.
4. A.F.Maged, L.A.Wahab, I.A.El Kholi, *J. Materials Science*, **33** (1998) 3331.
5. А.Фельц, *Аморфные и стеклообразные неорганические твердые тела*, Москва «Мир», (1986).
6. Н.З.Джалилов, Г.М.Дамиров, *Труды X Межд. конф. «Опто-наноэлектроника, нанотехнологии и микросистемы»*, Ульяновск, (2008) 45.
7. Н.З.Джалилов, Г.М.Дамиров, *Transactions of Azerbaijan Academy of Sciences, Series of Physical-mathematical and Technical sciences, Physics and Astronomy*, **XXVIII** №5 (2008) 134.
8. *Оптические свойства полупроводников*, под ред. Бира, ИЛ, М, (1970).
9. J.C.Phillips, *Phys. Rev.*, **125** (1962) 1931, **133** (1964) A452.
10. *Электронные явления в халькогенидных стеклообразных полупроводниках*, Под ред. К.Д.Цэндина, СПб.: Наука, (1996) 486.

11. Н.Мотт, Э.Дэвис, *Электронные процессы в некристаллических веществах*. Москва «Мир», (1982).
12. А.Роуз, *Основы теории фотопроводимости*, Изд., Мир, М., (1966).
13. Ю.Н.Шунин, К.К.Шварц, *ЖСХ*, **27** №6 (1986) 146.
14. К.К.Шварц, Ю.Н.Шунин, Я.А.Тетерис, *Изв. АН ЛатССР, сер. физ. и тех. наук*, №4 (1987) 51.
15. К.К.Shvarts, F.V.Pirgorov, Yu.N.Shunin, J.A.Teteris, *Cryst. Latt. Def. Amorph. Mat.*, **17** (1987) 133.
16. Ю.Н.Шунин, К.К.Шварц, *ФТП*, **23** (1989) 1049-1053.

**Se-S SİSTEMİNİN AMORF BƏRK MƏHLULLARININ OPTİK PARAMETRLƏRİ**

**N.Z.CƏLİLOV, Q.M.DƏMİROV**

İşdə nümunənin səthinə normal düşən işıq enerjisinin 1÷6 eV intervalında  $Se_{100-x}S_x$  sisteminin ( $x=0; 5; 10; 20; 30; 40; 50$ ) amorf bərk məhlullarının əksolma əmsalı  $R(E)$  ölçülmüşdür.  $Se_{100-x}S_x$  sisteminin amorf bərk məhlullarının optik funksiyaları:  $-Im\epsilon^{-1}$ ,  $-Im(\epsilon+1)^{-1}$ ,  $\epsilon_2 E^2$ ,  $\epsilon_2 E$ ,  $n_{eff}$ ,  $\epsilon_{0,eff}$ ,  $(\alpha, \beta)$  təyin edilmişdir.  $Se_{100-x}S_x$  sisteminin optik funksiyalarının tərkibdən asılı olaraq dəyişməsi elektronların hal sıxlığının, atomların konfigurasiyasının dəyişməsi ilə izah olunur, bu isə öz növbəsində atomların yaxın düzülüşünün dəyişməsindən asılıdır.

**OPTICAL PARAMETERS AMORPHOUS SOLID SOLUTIONS OF SYSTEM Se-S**

**N.Z.JALILOV, G.M.DAMIROV**

The results of measurement of factors of reflection  $R(E)$  systems  $Se_{100-x}S_x$  ( $x=0; 5; 10; 20; 30; 40; 50$ ) in an interval of energy of light 1÷6eV falling normally on a surface the samples have been presented. Optical functions such as  $-Im\epsilon^{-1}$ ,  $-Im(\epsilon+1)^{-1}$ ,  $\epsilon_2 E^2$ ,  $\epsilon_2 E$ ,  $n_{eff}$ ,  $\epsilon_{0,eff}$ , factors  $(\alpha, \beta)$  amorphous solid solutions of system have been defined. Changes of optical functions depending on structure of system  $Se_{100-x}S_x$  have been explained on the basis of change of density of electronic conditions depending on character of configurations of atoms, i.e. on the change of character of the near order.

Редактор: Г.Оруджев