

ВПЛИВ ОПРОМІНЕННЯ НА ОПТИЧНІ ТА ЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ СТЕКОЛ СИСТЕМ $\text{HgSe-SnSe}_2\text{-Ga}_2\text{Se}_3$ ТА $\text{ZnSe-GeSe}_2\text{-Ga}_2\text{Se}_3$

М.І.Роспопа

Волинський державний університет імені Лесі Українки,
пр. Волі, 13, м. Луцьк, 43025
e-mail: nick@lab.univer.lutsk.ua

Досліджено вплив опромінення на оптичні та електричні властивості стекол систем $\text{HgSe-SnSe}_2\text{-Ga}_2\text{Se}_3$ та $\text{ZnSe-GeSe}_2\text{-Ga}_2\text{Se}_3$. Оптичні та електричні параметри визначено та обчислено з експерименту. Результати експерименту інтерпретовано в рамках моделі координаційної неупорядкованості, яка характерна для даного класу матеріалів.

Вступ

В останні роки велика увага приділялася хімії халькогенідних склоподібних напівпровідників, їх склоутворюючій здатності і зв'язку її з фізичними властивостями. У результаті багатьох досліджень, виконаних різними групами вчених багатьох країн, з'явилася можливість побудови детальних енергетичних спектрів конкретних матеріалів і поглиблення уявлень про фізичні процеси, що відбуваються в цих матеріалах [1].

Таким чином, склалася ситуація, коли питання, пов'язані зі склоутворенням і фізико-хімічними властивостями, широко вивчалися, а радіаційно стимульовані ефекти в складних халькогенідних склоподібних матеріалах вивчено недостатньо. Наявність у цих матеріалах декількох типів підґраток призводить до появи складного енергетичного спектра в електронній і коливальній підсистемах кристала [2, 3].

У роботі для вивчення процесів радіаційного неупорядкування обрано стекла систем $\text{HgSe-SnSe}_2\text{-Ga}_2\text{Se}_3$ та $\text{ZnSe-GeSe}_2\text{-Ga}_2\text{Se}_3$. Метою роботи є дослідження оптичних спектрів і електричних властивостей цих матеріалів опромінених γ -квантами.

Матеріали і методи

Об'ємні зразки синтезувалися з елементарних компонентів у вакуумних кварцових ампулах одноступінчастим методом з вібраційним перемішуванням [4]. Для досягнення рівноважного стану сплави відпалювали при температурі 870°C протягом 100 годин з наступним загартуванням у холодній воді.

Для експерименту зразки опромінювалися гамма-квантами в природних умовах. Величина поглинутої дози становила $6 \cdot 10^{17}$ квант/см².

Спектральні характеристики оптичного поглинання матеріалів $\alpha(h\nu)$ в області їх краю фундаментального поглинання вимірювали стандартним методом із синхродетектуванням. Зразки для оптичних вимірювань мали вигляд плоскопаралельних пластини з відполірованими поверхнями оптичної якості товщиною $\sim 0,1$ мм.

Для вимірів температурної залежності провідності зразків безпосередньо вимірювався опір і температура зразка. Далі, використовуючи відповідні формули, обчислювалася провідність σ . Зразки являли собою прямокутні паралелепіпеди з контактами, нанесеними іскророзрядним методом.

Усі виміри проводилися наступного місяця після опромінення, а потім через деякий час, у процесі природного згасання ефектів, що спостерігаються.

Обговорення результатів експерименту

Спектральну залежність коефіцієнта оптичного поглинання до і після опромінення для даних зразків при кімнатній температурі та температурі рідкого азоту показано на рис. 1 і 2. При аналізі залежностей видно, що край поглинання підпорядковується правилу Урбаха [5, 6]:

$$a(h\nu, T) = a_0 e^{\left[\frac{(E_g - h\nu)}{E_0(T, X)} \right]}, \quad (1)$$

де E_g – ширина оптичної щілини, $h\nu$ – енергія фотонів, E_0 – ширина експоненціального хвоста. В загальному випадку енергію E_0 можна записати як $E_0(T, X) \approx [\langle U^2 \rangle_T + \langle U^2 \rangle_X]$. Величини $\langle U^2 \rangle_T$ і $\langle U^2 \rangle_X$ – внесок теплового і топологічного неупорядкування в загальне відхилення атомів від ідеально впорядкованої конфігурації. Експеримент показує, що при опроміненні зразків спектральні

залежності зміщуються в бік менших енергій при майже незмінному нахилі. Це може свідчити про зростання структурного безладу в аморфній системі [6, 7]. Видно, що ширина урбахівського краю при зміні температури однакова в межах похибки експерименту. Можна зробити висновок про еквівалентність статичного безладу, викликаного впливом опромінення, і динамічного, пов'язаного з температурою. Величини E_0 і E_g для різних зразків до і після опромінення показані в таблиці 1. Виявляється, що для багатьох аморфних напівпровідників в деякій області значень коефіцієнта поглинання, край поглинання можна описати простим степеневим законом. Це дає змогу визначити оптичну ширину забороненої зони, пов'язану з величиною щілини по рухливості носіїв [8, 9]. Величини E_g для зразків, обчислені при екстраполяції лінійної ділянки залежності $(ah\nu)^{1/2}$ від $h\nu$, коли $(\alpha)^{1/2} \rightarrow 0$, подано в таблиці. Даний підхід до обчислення ширини забороненої зони описано авторами [3,5]. Зміщення краю поглинання без зміни його форми в довгохвильову область говорить про ріст неупорядкованості в об'ємі зразків при опроміненні.

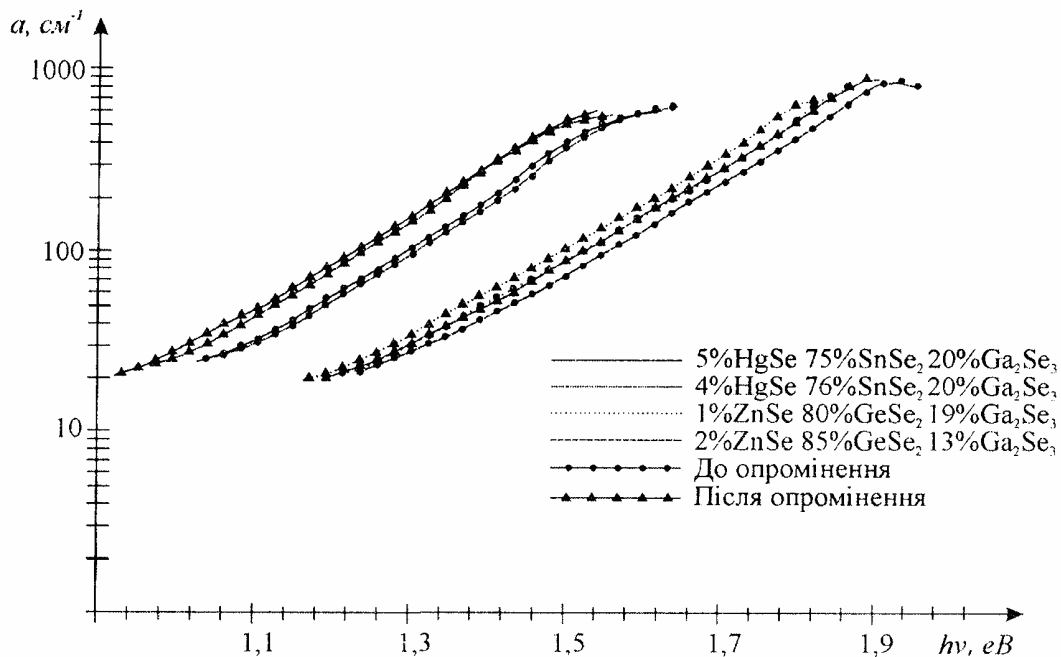


Рис. 1. Спектри оптичного поглинання стекел систем HgSe-SnSe₂-Ga₂Se₃ та ZnSe-GeSe₂-Ga₂Se₃ при T=300 К.

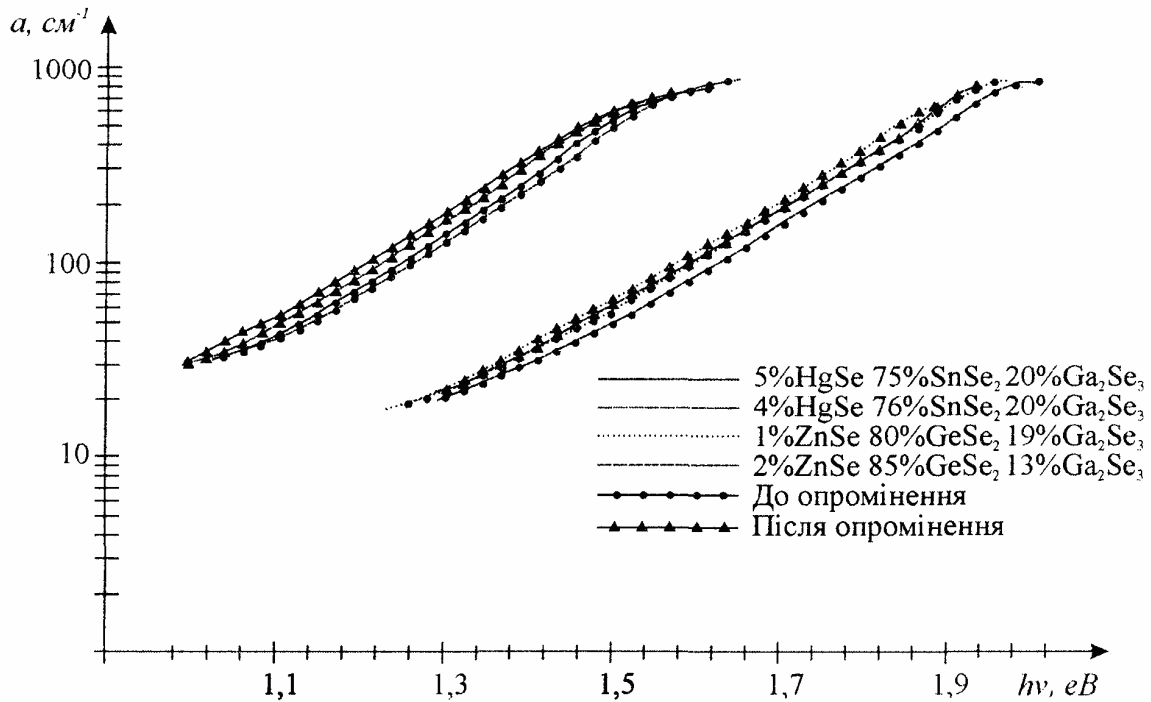


Рис. 2. Спектри оптичного поглинання стекел систем HgSe-SnSe₂-Ga₂Se₃ та ZnSe-GeSe₂-Ga₂Se₃ при T=77 К.

Таблиця 1.
Експериментальні значення фізичних величин для стекел систем HgSe-SnSe₂-Ga₂Se₃ та ZnSe-GeSe₂-Ga₂Se₃ до і після опромінення.

ZnSe, мол%	GeSe ₂ , мол%	Ga ₂ Se ₃ , мол%	E ₀ , eV				E _g , eV				E _{gt} , eV	
			T=77 К		T=300 К		T=77 К		T=300 К		до	після
			до	після	до	після	до	після	до	після		
1	80	19	0,0927	0,0926	0,0925	0,0929	2,15	2,08	1,92	1,86	1,02	0,98
2	85	13	0,0935	0,0933	0,0937	0,0931	2,21	2,15	1,97	1,92	1,05	1,02
HgSe, мол %	SnSe ₂ , мол %	Ga ₂ Se ₃ , мол %	E ₀ , eV				E _g , eV				E _{gt} , eV	
			T=77 К		T=300 К		T=77 К		T=300 К		до	після
			до	після	до	після	до	після	до	після		
5	75	20	0,1841	0,1843	0,1843	0,1842	1,69	1,62	1,47	1,42	0,79	0,76
4	76	20	0,1908	0,1909	0,1903	0,1905	1,71	1,66	1,49	1,44	0,80	0,78

Температурні залежності провідності на постійному струмі до і після опромінення показано на рис. 3. Провідність на постійному струмі σ у більшості халькогенідних стекел описується співвідношенням [1, 3, 5]:

$$\sigma = Ce^{\left(\frac{E_{gt}}{kT}\right)}, \quad (2)$$

де C – мінімальна провідність, що залежить від ефективної густини станів у хвостах зон і від рухливості носіїв, E_{gt} – енергія активації носіїв. Виміри проводилися при нагріванні зразків від кімнатної температури до температури 200⁰С та при охолодженні до кімнатної. Видно, що результати вимірів не залежали від напрямку зміни температури. Величини E_{gt} для опромінених і неопромінених зразків на-

ведено в таблиці 1. Величини $2E_g$ близькі до значень енергій фотонів, що відповідають сильному оптичному поглинанню. Це добре узгоджується з результатами експериментів, описаних у роботах [5, 9, 10]. Цей факт говорить про те, що провідність є власною, а рівень Фермі розташований поблизу середини щілини рухливості. Власна провідність у випадку кристалічних напівпровідників свідчить про те, що в даній температурній області домішки та дефекти ґратки не дають вагомого вкладу в електропровідність. При опроміненні енергія активації зменшувалася, що видно зі зміни нахилу графіків

на рис. 3. Це може бути обумовлено зміною густини станів носіїв заряду в хвостах енергетичних зон. При такій поведінці електропровідності і краю оптичного поглинання можна зробити висновок про структуру матриці скла, що є об'ємною. Дані оптичного поглинання і температурна залежність показують, що при опроміненні росте неупорядкованість в об'ємі зразків [5, 11], тобто ширина оптичної щілини зменшується на 0,05 еВ, а енергія активації на 0,02–0,04 еВ (таблиця 1). Така зміна пояснюється енергетично-вигідною переупаковкою зв'язків молекул та атомів.

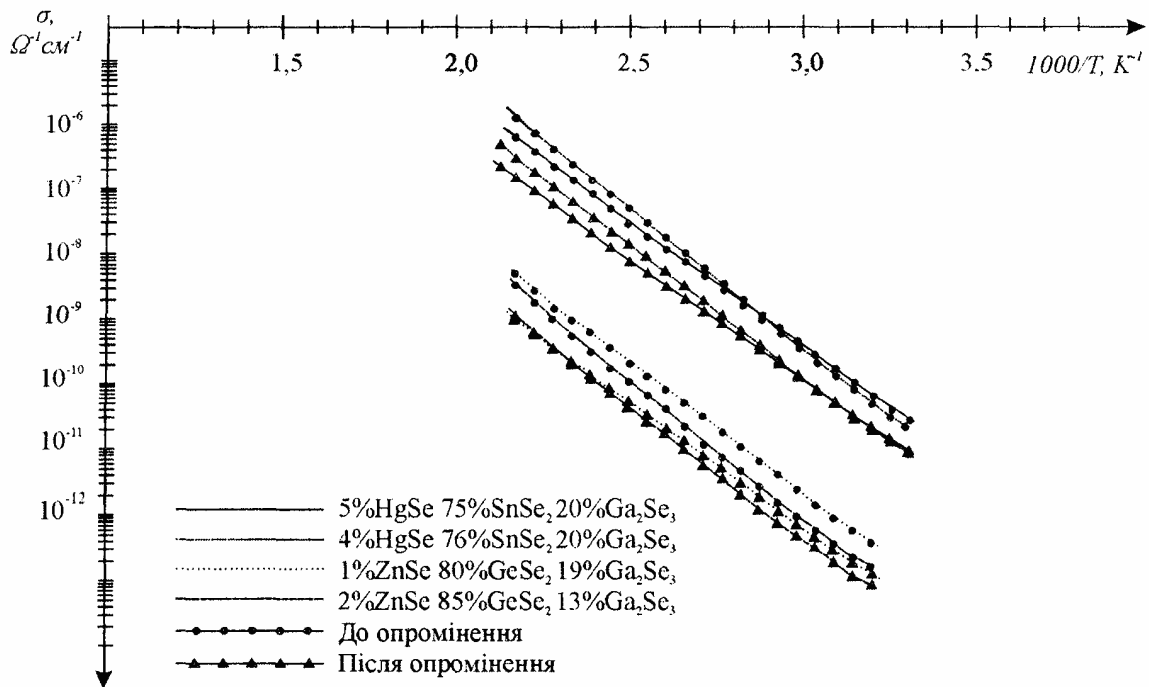


Рис. 3. Температурна залежність провідності стекел систем $\text{HgSe-SnSe}_2\text{-Ga}_2\text{Se}_3$ та $\text{ZnSe-GeSe}_2\text{-Ga}_2\text{Se}_3$.

Виявлено, що радіаційно стимульовані ефекти нестабільні і за півроку поступово згасають до деякого залишкового значення, близького до початкового. Отже, під дією проникаючої радіації в склі протікають складні структурно-хімічні процеси, домінуючу роль серед яких відіграють конкуруючі деструкція та полімеризація. Ступінь та характер метастабільності матеріалу під дією опромінення змінюється, змінюється він також і при

релаксації, що дозволяє пояснити оборотність (реверсивність) зміни ряду фізичних характеристик у циклах опромінення - релаксація.

Таким чином, мікроструктурний механізм ефектів, що спостерігаються в експерименті, варто пов'язувати з процесами координаційного дефектоутворення або зміною хімічних зв'язків між атомами склоутворюючої матриці. Модифікація оптичних спектрів під дією гамма-опромінення

добре аналізується в рамках узагальненого правила Урбаха з урахуванням принципу еквівалентності статичного і динамічного безладу. При такому підході ефекти модифікації структури і зміни властивостей матеріалу варто розглядати як результат індукованого квазідинамічного безладу.

Отже, дані з оптичного поглинання добре узгоджуються з результатами вимірювання електропровідності. Величина і характер даних ефектів говорить про схожість механізмів дефектоутворення простих і складних скловидних матеріалів.

Література

1. А.Фелц, Аморфные и стеклообразные неорганические твердые тела (Мир, Москва, 1986).
2. К.Танак, Phys. Rev. B. 39, 2 (1989).
3. В.С.Минаев, Стеклообразные полупроводниковые сплавы (Металлургия, Москва, 1976).
4. I.D.Olekseyuk, V.V.Bozhko, O.V.Parasjuk, V.V.Galjan, I.I.Petrys, Functional Materials. 6, 3 (1999).
5. N.F.Mott, E.A.Davis, Electronic processes in non-crystalline materials (Clarendon Press, Oxford, 1979).
6. A.Madan, M.Shaw, The physics and applications of amorphous semiconductors (Academic Press, Boston, 1988).
7. А.И.Губанов, Квантово-электронная теория стеклообразных материалов (АН СССР, Москва, 1963).
8. В.П.Захаров, В.С.Герасименко, Структурные особенности полупроводников в аморфном состоянии (Наукова думка, Киев, 1976).
9. Gan Fuxi, Optical and spectroscopic properties of glass (Springer-Verlag, Berlin, 1992).
10. V.A. Fedirko, Phys. Stat. Sol. B, 68, 775 (1975).
11. Л.П. Казакова, Е.А. Лебедев, Е.А. Сморгонская, Электронные эффекты в халькогенидных стеклообразных полупроводниках (Наука, Санкт-Петербург, 1996).

INFLUENCE OF RADIATION ON OPTICAL AND ELECTRICAL PROPERTIES OF HgSe-SnSe₂-Ga₂Se₃ AND ZnSe-GeSe₂-Ga₂Se₃ GLASS SYSTEMS

M.I.Rospopa

Lesya Ukrainka Volyn State University,
13 Voly St., Lutsk 43025
e-mail: nick@lab.univer.lutsk.ua

Effect of irradiation on optical and electrical properties of HgSe-SnSe₂-Ga₂Se₃ and ZnSe-GeSe₂-Ga₂Se₃ chalcogenide glass systems is investigated. Optical and electrical parameters are determined and calculated from the experiments. The obtained results are treated in the framework of coordination disordering model, characteristic for this class of materials.