ФІЗИКА І ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА
Т. 8, № 2 (2007) С. 317-320

PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLID STATE
V. 8, № 2 (2007) P. 317-320

УДК 661.872.28

ISSN 1729-4428

Р.Р. Романюк[1], О.Г. Миколайчук[2]

Край фундаментального поглинання вісмутовмісних аморфних плівок моносульфіду германію до і після дії електронного пучка

[1]Західний науковий центр НАН України і МОН України,
вул. Матейка, 4, Львів, 79000, Україна, e-mail: zncnan@mai.lviv.ua
[2]Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 8а, Львів, 79005, Україна

За даними спектрів пропускання та відбивання аморфних плівок, отриманих дискретним випаровуванням, розраховано коефіцієнт поглинання та визначено ширину оптичної щілини зразків $(GeS)_{1-x}Bi_x$ (x = 0; 0,03; 0,07; 0,11; 0,15) до і після дії електронного пучка. Добавки Bi зсувають край поглинання в бік менших енергій фотонів, значення коефіцієнту поглинання збільшуються, а ширина оптичної псевдощілини E_0 зменшується. Дія електронів приводить до зміщення краю фундаментального поглинання досліджуваних зразків в область більших енергій на 0,06-0,08 еВ та збільшення E_0. Результати досліджень пояснюються в рамках моделі гетерогенної будови конденсатів.

Ключові слова: халькогенідні плівки, GeS, край оптичного поглинання.

Стаття поступила до редакції 07.10.2006; прийнята до друку 15.03.2007.

Вступ

Збурення аморфних напівпровідникових систем, як сильно нерівноважних фаз, зовнішніми чинниками (поглинутим світлом, рентгенівськими та γ-квантами, нейтронами, електронами), може спричинювати в них оборотні чи необоротні зміни в їх структурі та фізико-хімічних властивостях, що стало першоосновою для розробки порогових перемикачів та елементів пам'яті, фотоелектричних перетворювачів і датчиків іонізуючих випромінювань. Важливою в прикладному плані є апробація технології модифікування [1] та впливу випромінювань на ці об'єкти з метою керованої зміни їх властивостей або надання їм нових якостей, а також створення радіаційностійких матеріалів.

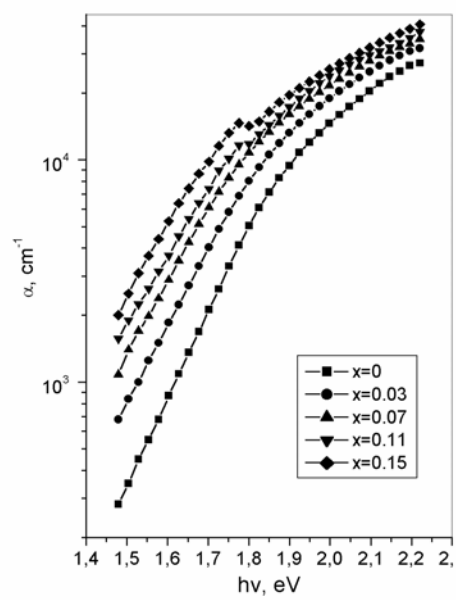
Дослідження краю фундаментального поглинання в аморфних напівпровідниках дають цінну інформацію про ширину оптичної щілини та особливості зонної структури, їхню чутливість до введених домішок та дії зовнішніх чинників. Нами вивчено поведінку спектрального положення та форми краю оптичного поглинання плівок a-GeS унаслідок введення Bi та наступній дії на конденсати електронного пучка.

I. Методика експерименту

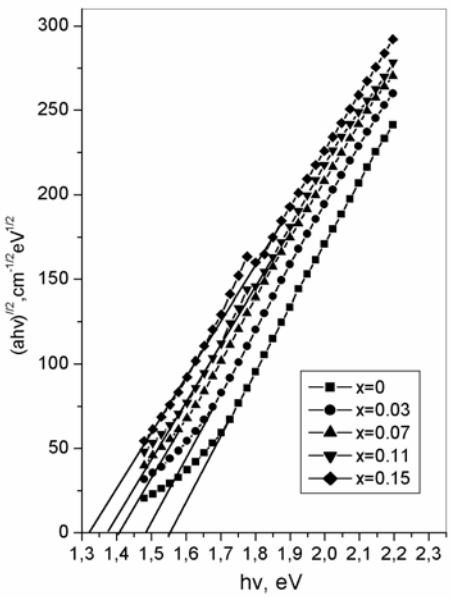
Плівки складів $(GeS)_{1-x}Bi_x$ (x = 0; 0,03; 0,07; 0,11; 0,15) отримували дискретним випаровуванням дисперсної шихти в вакуумі 10^{-4} Па з наступним осадженням молекулярних пучків на кварцові підкладки при $T_п = 293$ К. Електронографічні дослідження засвідчили аморфну структуру конденсатів для всіх складів. Розрахунок коефіцієнту поглинання (α проводили за даними спектрів пропускання та відбивання, виміряних в спектральному діапазоні 400-1200 нм по методиці [2]. Ширину оптичної псевдощілини (E_0) зразків визначали із залежностей $\{\alpha(h\nu)\}^{\frac{1}{2}} = f(h\nu)$. Опромінення здійснювали розфокусованим пучком електронів в колоні мікроскопу ЭМ-9 з флюенсом електронів $\Phi = 10^{13}$ см$^{-2}$.

II. Результати та їх обговорення

Спектральні залежності коефіцієнта оптичного поглинання аморфних конденсатів $(GeS)_{1-x}Bi_x$ представлені на рис. 1а. Зі збільшенням концентрації Bi край поглинання зсувається в бік менших енергій фотонів, а значення α збільшуються. Ширина оптичної псевдощілини (рис. 1б) із збільшенням концентрації Bi в конденсатах зменшується (табл. 1). E_0 від концентрації вісмуту в конденсатах змінюється нелінійно. Максимальні зміни E_0 простежуються при вмісті Bi до 11 ат. часток, а для при більших добавках

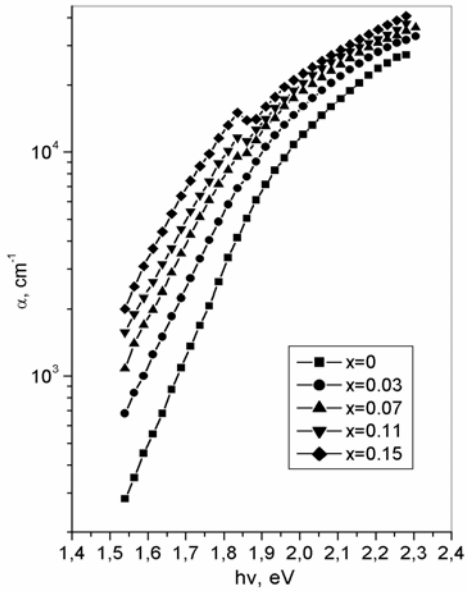


а



б

Рис. 1. Спектральні залежності коефіцієнта оптичного поглинання плівок $(GeS)_{1-x}Bi_x$.



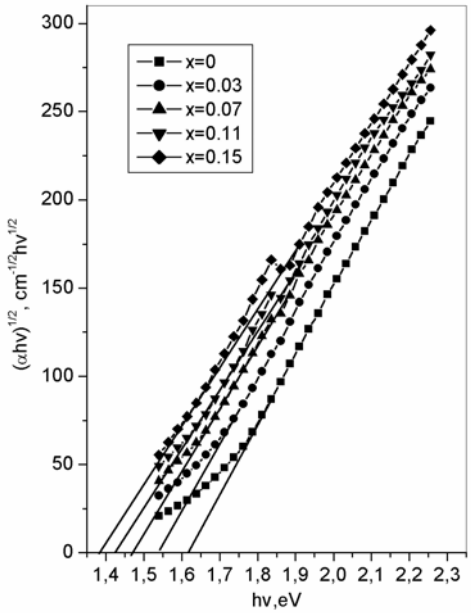


Рис. 2. Спектральні залежності коефіцієнта оптичного поглинання плівок $(GeS)_{1-x}Bi_x$.після дії електронного пучка.

Ві зменшення ширини оптичної псевдощілини дещо сповільнюється.

Такі зміни E_0 при додаванні Ві можна пов’язати зі зростанням структурної невпорядкованості в аморфному напівпровіднику, що приводить до збільшення локалізованих станів у "хвостах" зон [3], тим самим зменшуючи ширину оптичної енергетичної щілини. Крім цього, унаслідок неконгруентного випаровування та згідно моделі мікрогетерогенної будови конденсатів, значний внесок у значення E_0 дають утворені при конденсації плівок усі можливі структурно-відмінні угрупування атомів. Для зразків із вмістом Ві 15 ат. часток на краю поглинання простежується поява "плеча", що може свідчити про зміну оптичних переходів в енергетичній щілині конденсатів. Враховуючи проведені нами електронографічні дослідження структури плівок $(GeS)_{1-x}Bi_x$ [4], згідно яких ближнє оточення атомів Ві реалізується в основному у вигляді структурних одиниць пірамідального типу $BiS_{3/2}$, зв'язаних між собою або з атомами аморфної матриці по атомах сірки, можна допустити, що

присутність комплексів Bi_2S_3 в цих аморфних матрицях формує розмитий рівень дефектів в енергетичній щілині конденсатів, який за енергією розміщений дещо нижче дна зони провідності. Тоді поява "плеча" зумовлюється оптичними переходами на цей рівень.

На наш погляд, наявність гетерогенної структури зразків і визначає характер змін α. Якщо дефекти розглядати як структурні флуктуації, то згідно роботи [5] не обов'язково ототожнювати дефекти в невпорядкованих системах із зарядженими центрами, розірваними зв'язками та іншими кардинальними перебудовами електронної підсистеми. Просторова флуктуація структури породжує флуктуацію різноманітних властивостей фрагментів. Згідно [5], різним структурним фрагментам відповідають різні коефіцієнти поглинання $\alpha_i(hv)$. Коефіцієнт поглинання всього зразка рівний:

$$\{\alpha(hv)\}^{\frac{1}{2}} = f(hv) \qquad (1)$$

де V_i – об'єм фрагмента, V – об'єм всього зразка.

Можна вважати, що матрицю зразків формують структурні фрагменти – кластери, з різною просторовою флуктуацією структури. Свій внесок в пропускання вносять і кластери, утворені під час опромінення, які сприяють розсіюванню прохідних променів, чим зменшують загальне пропускання зразків.

Дія електронів приводить до зміщення краю фундаментального поглинання досліджуваних зразків в область більших енергій на 0,06-0,08 еВ (рис. 2), в той час як модифікування вісмутом зміщує край в протилежну сторону. Крім цього, дія електронного пучка дещо змінює форму краю поглинання для вісмутовмісних плівок. Так, коефіцієнт поглинання e^--опромінених конденсатів $(GeS)_{0,89}Bi_{0,11}$ в області енергій 1,8-1,9 еВ слабше залежить від енергії фотонів – появляються ділянки слабкої залежності коефіцієнта поглинання.

Електронне бомбардування плівок з більшим вмістом вісмуту, зокрема складу $(GeS)_{0,85}Bi_{0,15}$ спричинює розділення смуги на краю поглинання з максимумом при 1,78 еВ, яка для неопромінених зразків лише починає проявлятися для максимальної концентрації вісмуту (x = 0,15) згідно наших досліджень.

Важливо відмітити, що в процесі опромінювання суттєву роль відіграє фактор локального нагріву аморфної матриці. Ймовірним є те, що при

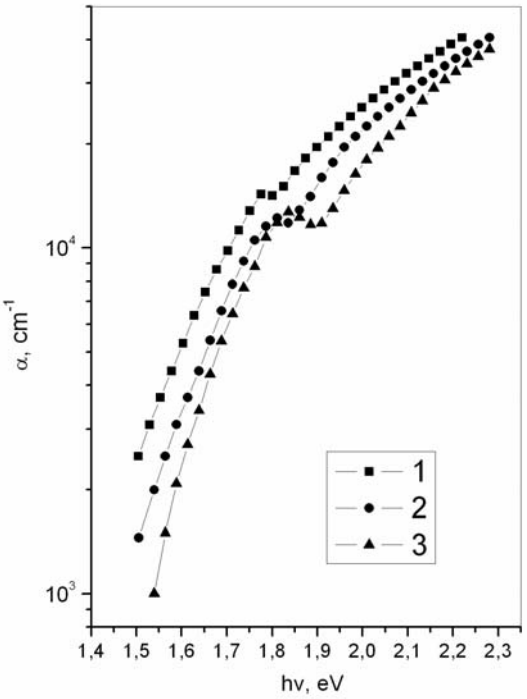


Рис. 3. Спектральні залежності коефіцієнта поглинання конденсатів $(GeS)_{0.85}Bi_{0.15}$ до (1) і після дії електронного пучка (2) та двохплівкового конденсату Bi-GeS (3).

електронному бомбардуванні нагрів плівок стимулює процес вибіркової кластеризації атомів в аморфній матриці. Кластеризація сприяє формуванню областей на основі угруповань атомів, які зменшують внесок у загальну картину поглинання. Тобто, відбувається деяке впорядкування структури плівок, і згідно формули (1) зростає внесок у поглинання базової матриці GeS.

З метою кращої інтерпретації такої поведінки краю поглинання, ми дослідили дисперсію коефіцієнта поглинання "сендвіча", отриманого з двох плівок - напівпрозорий шар вісмуту на скляній підкладці, поверх якого нанесена плівка GeS. На рис. 3 зображені спектральні залежності коефіцієнта поглинання такого "сендвіча" та конденсатів $(GeS)_{0,85}Bi_{0,15}$ до та після e^--опромінення. Як видно з рисунку, для пошарового нанесення компонент характерна така ж область слабкої залежності α, як і

Таблиця 1

Залежність ширини оптичної щілини від хімічного складу зразків

№ п/п	Хімічний склад	E_o, еВ неопромінені плівки	E_o, еВ e^- – опромінені плівки
1	GeS	1,55	1,62
2	$(GeS)_{0,97}Bi_{0,03}$	1,48	1,53
3	$(GeS)_{0,93}Bi_{0,07}$	1,40	1,46
4	$(GeS)_{0,89}Bi_{0,11}$	1,37	1,42
5	$(GeS)_{0,85}Bi_{0,15}$	1,32	1,38

для вісмутовмісних зразків при тих же енергіях.

Виявлена смуга в структурі краю поглинання “сендвіча”, отриманого з шарів Bi та GeS, також не суперечить зробленому припущенню, вважаючи, що утворення подібних кластерів Bi_2S_3 проходить в приконтактній області при осадженні сульфіду германію на шар вісмуту, а також може вказувати на достатньо велику присутність кластерів на основі атомів Bi в отриманих плівках $(GeS)_{1-x}Bi_x$. Наявність таких смуг поглинання можна пов’язати з існуванням рівнів, які за енергією розміщені дещо нижче від дна зони провідності. У цьому випадку оптичні переходи електронів з вершини валентної зони на заданий рівень спричинюють появу виявленої смуги поглинання.

Висновки

На основі проведених досліджень оптико-спектральних характеристик аморфних плівок $(GeS)_{1-x}Bi_x$ встановлено наступні закономірності:

– добавки Bi (0-0,15 ат.%) зміщують край поглинання в сторону менших енергій фотонів, значення коефіцієнту поглинання при цьому збільшуються, а ширина оптичної псевдощілини зменшується;

– дія електронів приводить до зміщення краю фундаментального поглинання в область більших енергій на 0,06-0,08 еВ та збільшення оптичної псевдощілини;

– враховуючи дані структурних та електрофізичних досліджень [4] і технологічну неможливість отримання однорідної будови плівок, результати задовільно пояснюються в рамках гетерогенної будови конденсатів з утворенням кластерів, переважно на основі Bi та з'єднань Bi_2S_3;

– показано можливість керування властивостями аморфних плівок GeS методом уведення контрольованих домішок Bi та впливу електронних пучків.

Подальші дослідження з використанням сучасних розрахункових методів дозволять уточнити природу виділених кластерів (нанофаз) та отримати кількісні дані про структуру.

Романюк Р.Р. – в.о. завідувача науково-аналітичного відділу Західного наукового центру НАН України і МОН України;
Миколайчук О.Г. – кандидат фізико-математичних наук, професор кафедри фізики металів фізичного факультету Львівського національного університету імені Івана Франка.

[1] C. Vautier. Role of metal impurity "Bi" in amorphous chalcogenide semiconductors // *Sol.State Phenomena*, **71,** pp. 249-270 (2000).
[2] А.В. Раков. Спектрофотометрия тонкоплёночных полупроводниковых структур. Сов. радио, М., 175 с. (1975).
[3] А. Мотт, Э. Дэвис,. Электронные процесы в некристаллических веществах. Мир, М., **1-2,** 658 с. (1982).
[4] О.Г. Миколайчук, І.С.Дуцяк, Р.Р.Романюк. Структура і фізичні властивості аморфних плівок $(GeS)_{1-x}Bi_x$ // *УФЖ.*, **45** (3), сс. 306-310 (2000).
[5] М.Д. Бальмаков. Влияние флуктуации структуры на электронную подсистему неупорядоченного полупроводника // *Материалы конференции "Аморфные полупроводники -84"*, Габрово,.**1.** сс. 201-203 (1984).

R.R. Romanyuk[1], O.G. Mykolaychuk[2]

Optical Absorption Edge of Bi-Containing Amorphous GeS-Films Before and After Influence of Electron Beam

[1]*Western Scientific Centre, 4, Mateyko Str., Lviv, 79000, Ukraine,* e-mail: zncnan@mai.lviv.ua
[2]*Ivan Franko L'viv National University, 8, Kyryl and Mephodiy Str., Lviv, 79005, Ukraine*

On the basis of absorption and reflection spectra of amorphous films, received by discrete evaporation, absorption factor is calculated and width of an optical gap of films $(GeS)_{1-x}Bi_x$ (x = 0; 0,03; 0,07; 0,11; 0,15) before and after influence of electronic beam is determined. Bi-additives shifts absorption edge to low-energy photons region, increase absorption factor, and decrease optical pseudogap E_0 width. Electrons' influence causes shift of absorption edge of samples to high-energy region by 0,06-0,08 eV and increases E_0. Research results fall into the model of a heterogeneous structure of condensates.

Key words: chalcogenide films, GeS, optical absorption edge.