

ИНФРАКРАСНОЕ ПОГЛОЩЕНИЕ СТЕКЛООБРАЗНЫХ
СОЕДИНЕНИЙ $As_xIn_{1-x}SeJ$

П. П. Пуга, Г. Д. Пуга, А. Н. Борец и И. Д. Турянца

Проведено исследование пропускания аморфных соединений $As_xIn_{1-x}SeJ$ ($x=1.0, 0.95, 0.90, 0.80$) в области $0.75 \div 25$ мкм при 300 и 90° К. В области энергий $0.4 \div 0.1$ эв наблюдался ряд полос, которые, очевидно, отвечают высокочастотным колебаниям сетки атомов (ближнего порядка) неупорядоченных структур $As_xIn_{1-x}SeJ$. Наблюдаемая полоса в области 0.4 эв по своей природе электронная. Для анализа поведения этой полосы предлагаются две модели энергетической структуры $AsSeJ$. Исходя из анализа этих моделей, показано, что в наибольшем согласии с экспериментом находится модель, согласно которой в запрещенной зоне $AsSeJ$ содержится полупроводниковый тип разрешенных локальных уровней, которая расположена выше потолка валентной зоны приблизительно на 0.4 эв.

Стеклообразные соединения типа $A^5B^6C^7$ исследованы значительно меньше, чем халькогенидные стекла типа $A^5B^6_3$, но за последние годы эти соединения стали привлекать большое внимание. Типичными аморфными соединениями этого типа являются стеклообразные $AsSeJ$, $AsSJ$ и $AsSbJ$. Литературные данные [1-3] показывают, что указанные выше материалы обладают полупроводниковым ходом электропроводности, значительной фоточувствительностью и прозрачностью в ИК области спектра. Зейнал и Мурадов [4], исследуя $AsSeJ$, получили значение электропроводности порядка 10^{-10} ом $^{-1}$ см $^{-1}$. Энергия активации $AsSeJ$, найденная из зависимости $\sigma = f(1/T)$, и ширина запрещенной зоны по $\lambda_{1/2}$ — точке спектрального распределения фотопроводности — оказались равными ~ 2 эв [4]. Ширины запрещенных зон стекол $AsSJ$ и $AsSeJ$, из данных по исследованию краевого поглощения, составляют 2.21 и 1.78 эв [5] соответственно. Из термографических исследований и температурных измерений вязкости следует, что температура размягчения $AsSJ$ составляет $50 \div 60^\circ$ С, а $AsSeJ$ — $70 \div 80^\circ$ С.

Сильная микронеоднородность стекол $AsSJ$ и $AsSeJ$, установленная на основе температурной зависимости вязкости [6], а также другие исследования [7, 8] подтверждают их цепочечную структуру.

С целью изучения энергетической структуры стекол $AsSeJ$ нами проведены исследования пропусканий аморфных соединений $As_xIn_{1-x}SeJ$ ($x=1.00, 0.95, 0.90, 0.80$) в области $0.75 \div 25$ мкм при 300 и 90° К. Для получения этих образцов стехиометрические навески соответствующих элементов запаивались в ампулы из кварца. При этом использовались материалы следующей чистоты: In, As, Se — 99.999% и пятикратно сублимированный иод. Ампулы с навесками нагревались до $500 \div 550^\circ$ С и затем охлаждались на воздухе. Образцы для исследований вырезались из массивного слитка и перед измерением шлифовались и полировались. Следует отметить, что с возрастанием в стеклах количества индия они становятся гигроскопичными.

На рис. 1-4 представлены кривые пропусканий стекол $As_xIn_{1-x}SeJ$ при различных значениях x . Возле полос указана их условная нумерация. В области $0.15 \div 0.25$ эв имеет место сильное поглощение атмосферной

влажгой, поэтому сомнительные полосы II, III, IV в этой области мы не указываем.

Полосы V, VI, VII и VIII — это полосы, которые, по-видимому, отвечают высокочастотным колебаниям сетки атомов (ближнего порядка) неупорядоченных структур $As_x In_{1-x} SeJ$. Тот факт, что положение этих полос

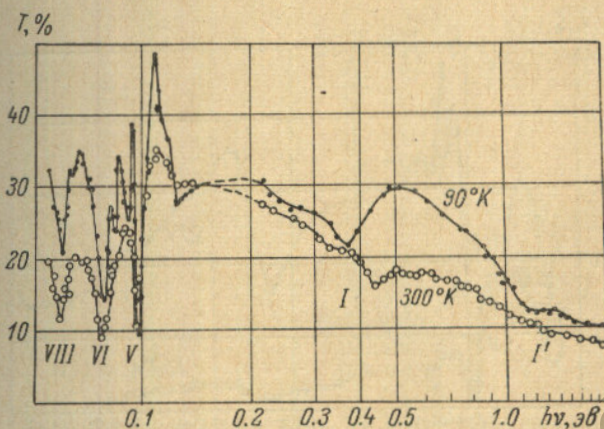


Рис. 1. Пропускание стекла $AsSeJ$.

не изменяется при изменении x , свидетельствует о том, что они обусловлены колебаниями сетки атомов стеклообразователя $AsSeJ$. Кстати, полоса, аналогичная полосе V, наблюдается в стекле $AsSJ$ при 0.08 эв, что согласуется с предположением о колебательной природе этих полос. В этой же области 0.06 ÷ 0.07 эв наблюдаются полосы поглощения решеткой кристаллов $SbSJ$ и $SbSBr$, положение которых согласуется с величинами приведенных масс их молекул. Поскольку приведенные массы молекул $AsSJ$ и $AsSeJ$ близки по величине к приведенным массам молекул $SbSJ$ и $SbSBr$, то и следовало ожидать, что наиболее высокочастотные колебания в стеклах $AsSJ$ и $AsSeJ$ находятся в той же области энергий.

Полоса I (рис. 1—4) в области 0.4 эв по своей природе может быть электронной. Рассмотрим поведение этой полосы при изменении температуры в аморфных соединениях $As_x In_{1-x} SeJ$ при различных x . В $AsSeJ$ (рис. 1) положение этой полосы соответствует энергии 0.44 эв для комнатной температуры и 0.37 эв для 90° К. Замена As на In ($x=0.95, 0.90, 0.80$) приводит к смещению полосы I (рис. 2, 3, 4) в сторону меньших энергий, как и понижение температуры. Характерно то, что в $As_{0.8}In_{0.2}SeJ$ (рис. 4) эта полоса не смещается при понижении температуры. На рис. 5 показано, как полоса I смещается с понижением температуры и заменой мышьяка на индий. Поскольку полоса I наблюдается и в $AsSeJ$, то она не обусловлена локальными уровнями индия. Но из рис. 5 ясно видно, что введение In вместо As влияет на полосу I подобно понижению температуры. Этот факт

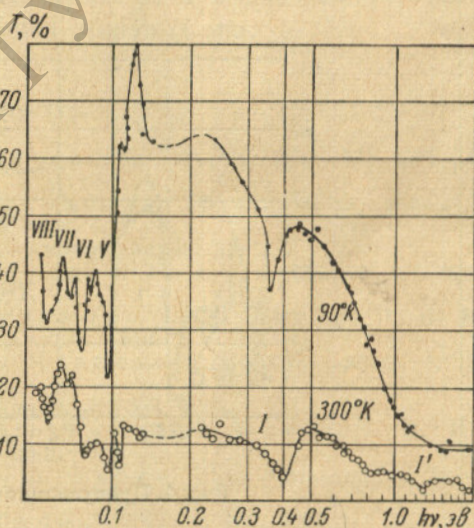


Рис. 2. Пропускание стекла $As_{0.95}In_{0.05}SeJ$.

проще всего объяснить тем, что замена As на In изменяет электронный баланс в стекле, точнее приводит к существенному уменьшению общего числа электронов.

Приведем для сравнения две энергетические модели (рис. 6), которые могли бы объяснить зависимость $\hbar\omega_I = f(T, x)$, приведенную на рис. 5.

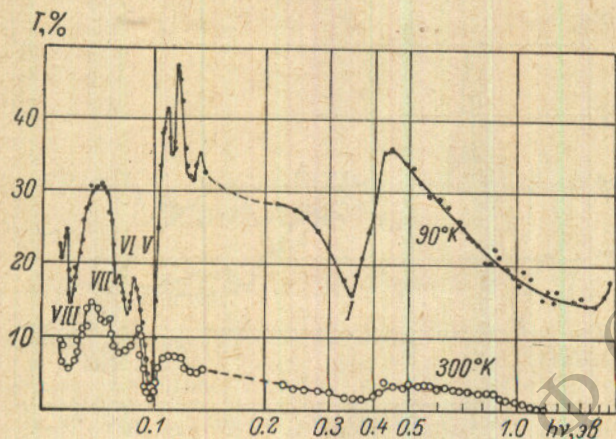


Рис. 3. Пропускание стекла $As_{0.9}In_{0.1}SeJ$.

В модели А (рис. 6) предполагается, что в валентной зоне на глубине ~ 0.4 эв имеется подзона. Такое предположение вполне допустимо, так как известно, что структура валентной зоны соединений может сохраняться при переходе в стеклообразное состояние. Это, например, наблюдается в аморфном германии [9]. Тогда возрастание x (при дырочной проводимости)

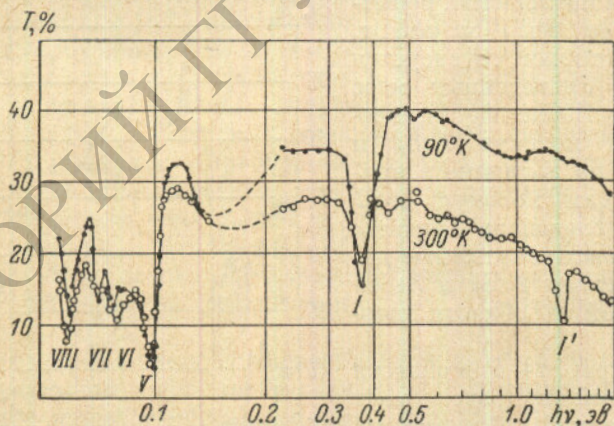


Рис. 4. Пропускание стекла $As_{0.8}In_{0.2}SeJ$.

мости стекла), как и понижение температуры, приводит к увеличению числа дырок. В этой модели температурное смещение полосы связано с изменением заселения дырками уровней около потолка валентной зоны.

В модели В (рис. 6), в согласии с теорией неупорядоченных структур [10-12], предполагается наличие в запрещенной зоне области локализованных состояний на расстоянии ~ 0.4 эв от потолка валентной зоны. В этой области есть определенная плотность дозволённых состояний. Плотность состояний у краев C - и V -зон падает экспоненциально. Поскольку плотность состояний в полосе локальных уровней незначительна, то уровень заселения ее меняется с температурой и возрастанием x .

По-видимому, обе модели *A* и *B* могут качественно объяснить причину смещения полосы *I* с изменением температуры и *x* (рис. 5). Но модель *A* не объясняет заметного поглощения в области 1.3 эВ при *x* равном 1.00, 0.95, 0.90, а также возрастания прозрачности в этой области и появления слабой полосы *I'* (рис. 4) при *x*=0.80.

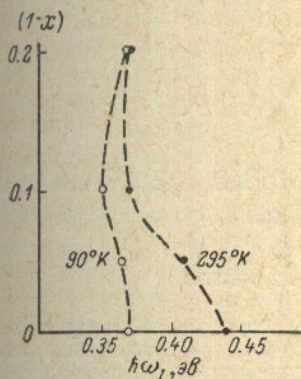


Рис. 5. Смещение полосы *I* с понижением температуры и заменой As на In в соединении $As_xIn_{1-x}SeJ$.

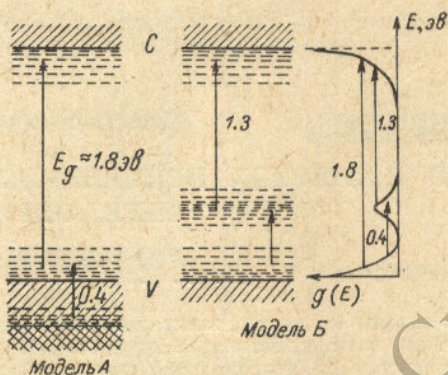


Рис. 6. Возможные энергетические модели стекла AsSeJ.

Согласно же модели *B*, возрастание прозрачности в области 1.0 ÷ 1.7 эВ обусловлено опустошением электронных состояний полосы в запрещенной зоне, а полоса *I'* обусловлена слабым поглощением при переходах электронов в зону проводимости. В пользу модели *B* говорит тот факт, что $\hbar\omega_I + \hbar\omega_{I'} \approx E_g$ с точностью, которая может быть обеспечена при наличии «хвостов» $g(E)$ в области экстремумов основных зон.

Литература

- [1] З. И. Борисова, Г. А. Чернова. Сб. «Химия тв. тела», 119. Изд. ЛГУ, 1965.
- [2] Л. И. Дойников, З. И. Борисова. Сб. «Химия тв. тела», 114. Изд. ЛГУ, 1965.
- [3] J. F. Antonini, V. Grum. Nuovo Cimento, 35, 956, 1965.
- [4] А. Х. Зейналлы, Р. Б. Мурадов. Уч. зап. Азербайдж. гос. унив., сер. физ.-мат. наук, № 1, 74, 1967.
- [5] Н. И. Довгошей, И. Д. Турянница, Д. В. Чепур, И. И. Мучичка. Изв. вузов, физика, № 12, 132, 1970.
- [6] С. А. Дембовский, А. П. Чернов. Ж. неорган. матер., 4, 1229, 1969.
- [7] С. В. Немилев. Ж. прикл. химия, 37, 293, 1964.
- [8] T. E. Hopkins, R. A. Pasternak, E. V. Gonld, J. R. Herdell, J. Phys. Chem., 66, 733, 1962.
- [9] J. Tauc, R. Grigorovici, A. Vanacu, Phys. Status Solidi, 15, 627, 1966.
- [10] В. Т. Коломиец, В. М. Любин. ФТТ, 4, 402, 1962.
- [11] А. И. Губанов. Квантово-электронная теория аморфных полупроводников. Изд. АН СССР, М.—Л., 1963.
- [12] Н. Мотт. Электроны в неупорядоченных структурах. Изд. «Мир», М., 1969.

Поступило в Редакцию 29 марта 1971 г.