**Електропровідність та оптичне поглинання стекол системи ZnSe-Ga2Se3-SnSe2**

**Вступ**

80-90-і рр. ХХ ст. відрізняються інтенсивним розвитком експериментальних і теоретичних досліджень в області некристалічних матеріалів. Тепер можна стверджувати, що наступний виток розвитку мікроелектроніки відбудеться на базі аморфних напівпровідників.

Метою праці було дослідження спектрального розподілу коефіцієнта поглинання в області довжин хвиль 500-2500 нм і питомої електропровідності стекол систем ZnSe-Ga2Se3-SnSe2.

**Матеріали та методи**

Синтез склоподібних сплавів квазіпотрійних систем ZnSe-Ga2Se3-SnSe2 проводився з елементарних компонентів (для систем ZnSe-Ga2Se3-SnSe2) у вакуумованих контейнерах з тонкостінного кварцу. Режим синтезу при нагріванні до максимальної температури аналогічний до режиму для систем певного класу. Після витримування при максимальній температурі протягом 10 годин проводилося її пониження з метою, щоб вона була на100-150 К вищою за температуру плавлення цього сплаву. Витримування при цій температурі складало 10 годин, після чого сплави загартовували в 25 %-ному водному розчині NaCl. Для запобігання розбризкування розплаву в об’ємі контейнера, а також зменшення втрат на конденсацію з парової фази по стінках останнього, застосовувалося максимальне зменшення величини ампули та збільшення температури в її верхній частині за рахунок теплоізоляції шнуровим азбестом.

Склоподібний стан сплавів контролювався рентгенофазовим (дифрактометр ДРОН-3М) та мікроструктурним (мікроскоп ММУ-3) аналізами. В межі областей склоутворення вносилися тільки ті склади сплавів, для яких методи контролю не виявили кристалічних включень. Одержані стекла являли собою монолітні злитки чорного кольору з характерним блиском. У деяких сплавах, відразу після гарту,відбувалося розтріскування, яке пов’язане, скоріш за все, зі збільшенням внутрішніх напруг внаслідок поступового переходу від напруг стиснення у зовнішніх шарах, до напруг розтягу – у внутрішніх.

Приналежність певного сплаву до стекол перевіряли за дифрактограмами, які знімали на рентгенівському дифрактометрі ДРОН-3М (CuKaα-випромінювання). Дифракційну картину в неперервному режимі реєстрували на стрічку самописця. Швидкість руху стрічки – 0,72 м/год, лічильника – 2 град./хв, величина діаграми – 0,25 та 0,5 мм. На дифрактограмах склоподібних зразків спостерігалися характерні “галло”, наявність яких свідчить про відсутність дальнього порядку в структурі сплаву.



Для оптичних вимірювань проводилася шліфовка зразків абразивним порошком і поліровка алмазними пастами механічним способом. Зразки виготовлялись у формі паралелепіпедів розмірами 3x1x2,3 мм та пластинок товщиною завтовшки 0,1 мм.

Для електричних вимірювань зразки приклеювалися до слюдяної підложки, а електричні контакти до зразків виконувалися за іскророзрядним методом.

Вимірювання спектрів поглинання проводилося за стандартним методом із синхродетектуванням.

**Результати експерименту**

У таблиці 1 подано енергії оптичної іонізації та термічної енергії активації для зразків ZnSe-Ga2Se3-SnSe2.

*Таблиця 1*

**Залежність енергії іонізації (активації) від компонентного складу зразків**

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Компонента | 80 % SnSe2  20 % Ga2Se3 | 77 % SnSe2  23 % Ga2Se3 | 75 % SnSe2  25 % Ga2Se3 | 1 % ZnSe  75 % SnSe2  24 % Ga2Se3 | 1 % ZnSe  77 % SnSe2  22 % Ga2Se3 | 82 % SnSe2  18 % Ga2Se3 |
| Номер зразка | № 6 | № 11 | № 12 | № 13 | № 14 | № 20 |
| Eg, eV  (T=300K) | 1,45 | 1,45 | 1,45 | 1,72 | 1,52 | 1,52 |
| Eg, eV  (T=77K) | 1,72 | 1,72 | 1,6 | 1,78 | 1,72 | 1,72 |
| Egt, eV | 0,44 | 0,4 | 0,44 | 0,5 | 0,59 | 0,39 |

На малюнку 2 подано графічну залежність енергії оптичної іонізації та термічної енергії активації від компонентного складу зразків.



На рисунку 3, 4 показано спектральний розподіл коефіцієнта поглинання стекол системи ZnSe-Ga2Se3-SnSe2 при Т=77К та Т=300К. Як видно з отриманих залежностей, при обох температурах оптична енергія іонізації залежить від компонентного складу. З наведених залежностей видно, що край фундаментального поглинання зміщується в короткохвильову область при пониженні температури від кімнатної до температури рідкого азоту приблизно на 0,15 еВ.

На рисунку 5 подано температурні залежності питомої електропровідності для стекол системи ZnSe-Ga2Se3-SnSe2 в інтервалі температур 0-150 0С. Для потрійної системи ZnSe-Ga2Se3-SnSe2 (рис. 5) добре розділяються два нахили температурної залежності, причому при Т>355 К електропровідність значно швидше зростає з підвищенням температури і термічна енергія активації становить 0,5 еВ для стекол 1 % ZnSe – 75 % SnSe2 – 24 % Ga2Se3 та 0,59 еВ для 1 % ZnSe – 77 % SnSe2 – 22 % Ga2Se3.







**Обговорення результатів експерименту**

Для густини станів в аморфних напівпровідниках діють такі механізми провідності, які можна виявити у відповідних інтервалах температур [1].

І. Для високих температур провідність зумовлена носіями заряду, збуджених за край рухливості в нелокалізовані стани з енергією, більшою Ес. Провідність тоді має вигляд:

,

де σмін – мінімальна металічна провідність при нульовій температурі (Е=ЕС). Величина (ЕC-ЕF) – лінійна функція від Т для високих температур, тому графіком залежності lnσ від 1/Т повинна бути пряма лінія.

II. Провідність пов’язана з носіями, збудженими в локалізовані стани біля країв зон. Ця провідність має стрибковий характер з енергіями поблизу ЕА. Для такого процесу маємо:

,

де σ1 – енергія активації стрибка, ЕА – енергія носіїв у “хвості” локалізованих станів, ЕF – енергія Фермі. Енергія σ1 при пониженні температури зменшується, тому що при цьому змінюється довжина стрибка. Але оскільки основний вклад у провідність вносить член, який відповідає за активацію носіїв у нелокалізованих станах, ми маємо знову лінійну залежність lnσ від 1/Т, тільки з іншим нахилом. Величина σ1 менша ніж σмін через меншу густину станів поблизу енергії ЕА (“хвоста” локалізованих станів носіїв зарядів) та через меншу рухливість носіїв заряду.

III. Якщо густина станів на рівні Фермі ЕF скінченна, то у провідність будуть вносити вклад носії заряду з енергією поблизу ЕF. Ці носії можуть здійснювати стрибки між локалізованими станами. Цей вклад у провідність можна записати так:

,

де - σ2 < σ1 та σ2 – енергія активації стрибка, значення якої дорівнює приблизно половині ширини зони локалізованих станів.

Повна провідність, з урахуванням усіх перерахованих процесів, визначається як інтеграл за всіма можливими енергетичними станами.

Для зразків ZnSe-Ga2Se3-SnSe2 з різним компонентним складом спостерігаємо меншу питому провідність, ніж у зразків Ga2Se3-SnSe2 (без компоненти ZnSe). Причому в стеклах ZnSe-Ga2Se3-SnSe2 при вищій температурі провідність зумовлена носіями заряду, збудженими в нелокалізовані стани (І випадок). З пониженням температури настає провідність за рахунок носіїв, які збуджені в локалізовані стани, тому наявний менший нахил провідності (ІІ випадок). Для зразків Ga2Se3-SnSe2, як видно з графіка, провідність описується законом І.

Зменшення провідності при введенні в систему Ga2Se3-SnSe2 компоненти ZnSe можна пояснити зміною хімічної будови стекол цієї системи. Елемент Se як склоутворювач займає виняткове становище серед усіх елементів Періодичної системи. Він сам існує у вигляді стабільного скла і легко утворює як бінарні, так і складні стекла в широкій області сполук. Стекла створюються в тому випадку, коли в розплавах початкових речовин існують зв’язки, які допускають зміну валентних кутів і довжин [2]. При введенні в скло Ga2Se3-SnSe2 сполуки ZnSe відбувається варіація ковалентних радіусів і кутів, що в свою чергу змінює вигляд енергетичних зон. Атоми Zn, внаслідок меншого ковалентного радіуса ніж Sn та Se, заповнюють різного роду вакантні місця і незавершені ковалентні зв’язки, що, у свою чергу, веде до вирівнювання флуктуацій потенціалу поблизу країв зон стекол системи ZnSe-Ga2Se3-SnSe2. У зв’язку з цим енергія активації носіїв заряду в нелокалізовані стани з енергією ЕС збільшується, а провідність зменшується. При нижчих температурах, домінуючим стає провідність, пов’язана з активацією носіїв у локалізовані стани з енергією ЕА, тому на графіку ми спостерігаємо зміну нахилу прямої провідності (зразок № 13, 14).

Із аналізу результатів за дослідженням коефіцієнта поглинання було встановлено, що край поглинання описується експонентою, яка відповідає емпіричному правилу Урбаха. Було досліджено край поглинання у довгохвильовій частині оптичного “хвоста”, який сильно залежить від чистоти і досконалості структури, та експоненціальний оптичний “хвіст”. Ділянка, де коефіцієнт поглинання описується законом α~(hν-Eg), не досліджена у зв’язку з тим, що неможливо було виготовити зразки достатньо тонкими. Слід відмітити, що край зміщується в короткохвильову область при переході до температури азоту приблизно на 0,15 еВ (для всіх зразків). Зсув краю поглинання стекол ZnSe-Ga2Se3-SnSe3 при зміні компонентного складу, в межах похибки експерименту, не спостерігався.

Висновки

Таким чином, у цій статті було досліджено питому електропровідність у діапазоні температур 0-150 0С та спектральний розподіл коефіцієнта поглинання в області довжин хвиль 500-2500 нм. Дано пояснення зміни провідності зразків на основі зміни хімічної будови стекол залежно від компонентного складу. Тому для пояснення природи оптичних і електричних властивостей необхідно проводити подальші пошуки як експериментального, так і теоретичного плану.

**Література**

1. *Мотт Н., Девис Э. Электронные процессы в некристалических веществах: Т.1. Пер. с англ.– М.: Мир, 1974.*
2. *Кокорина В.Ф. О необходимых и достаточных условиях стеклообразования // Физ. и хим. стек-ла.– 1999.– Т.25.– №2.*