

УДК 539.213 : 53.082.5

© 1992

ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ Fe НА УРБАХОВСКИЙ КРАЙ ОПТИЧЕСКОГО ПОГЛОЩЕНИЯ $a = \text{CdGeAs}_2$ (Fe) В ОБЛАСТИ СТРУКТУРНЫХ РЕЗОНАНСОВ

В. Д. Окунев

Установлено, что в широком спектральном интервале коэффициенты оптического поглощения ряда аморфных пленок $(\text{CdGeAs}_2)_{100-x}\text{Fe}_x$ экспоненциально зависят от энергии кванта ($\alpha \sim \exp(\Gamma\hbar\omega)$) с аномально низкими значениями параметра $\Gamma = 2.9$ и 1.6 эВ^{-1} для первого ($8.1 \leq x \leq 15.0$) и второго ($38.8 \leq x \leq 42.1$) структурных резонансов соответственно. Действие правила Урбаха связывается с экспоненциальным распределением плотности локализованных состояний по энергии, обусловленном наличием в пленках хаотически расположенных заряженных центров Fe, создающих дальнедействующий электростатический потенциал. Для образцов, относящихся к первому структурному резонансу, сделаны оценки концентрации «резонансной» фазы.

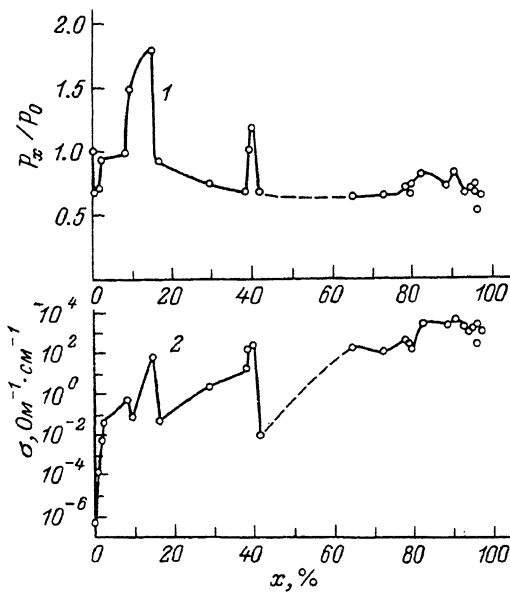
Поведение примесей в стеклообразном CdGeAs_2 ($\hat{a} = \text{CdGeAs}_2$) во многом зависит от недостаточно изученного и еще плохо контролируемого процесса формирования новых аморфных фаз, каждая из которых представляет собой систему примесных кластеров, распределенных в основной матрице стекла [1, 2]. Аналогичные проблемы возникают при легировании и других аморфных полупроводников [3-9]. Ключ к формированию представлений о механизмах образования примесных кластеров, их составе и структуре дает обнаруженное нами явление структурных резонансов в аморфных сплавах $\text{CdGeAs}_2\text{—Fe}$ [10]. Природу этого явления мы связываем с возможностью возникновения вместо гетерофазных структур равновесных или метастабильных соединений стехиометрического состава при критических соотношениях между концентрациями компонентов в аморфном веществе. В данной работе исследовались спектры оптического поглощения аморфных пленок CdGeAs_2 (Fe), что дало возможность получить данные о кинетике образования «резонансных» состояний изученных аморфных сплавов.

1. Методика эксперимента и краткая характеристика образцов

Аморфные пленки $(\text{CdGeAs}_2)_{100-x}$ толщиной 1—7 мкм были получены методом совместного распыления мишеней в атмосфере аргона [11]. Их структура и рентгеновские эмиссионные спектры описаны в [10], электронные свойства — в [12]. Изменения структуры пленок с ростом концентрации Fe сопровождаются существенными изменениями плотности упаковки атомов. Гигантские изменения плотности пленок являются одним из наиболее ярких эффектов, наблюдающихся при структурных резонансах [10] (рис. 1, кривая 1). Плотность образца, содержащего 2.85 вес% Fe ($x=15$), в 1.8 раза выше плотности нелегированного стеклообразного CdGeAs_2 , имеющего алмазоподобную структуру ближнего порядка. Это значение выше теоретического соотношения плотностей упаковки атомов

Рис. 1. Зависимость плотности (1) и электропроводности (2) от концентрации Fe в аморфных пленках $(\text{CdGeAs}_2)_{100-x}\text{Fe}_x$.

ρ_0 — плотность нелегированных пленок.



в кубической P -решетке по сравнению с решеткой алмаза (в 1.53 раза), но несколько ниже возможных при переходе от алмазоподобной решетки к кубическим I - и F -решеткам (в 2 и 2.2 раза соответственно) [13].

Зависимость электропроводности σ ($T=300$ К) от концентрации Fe (рис. 1, кривая 2) оказывается резко немонотонной и согласуется с изменениями плотности. Температурные зависимости σ в области умеренных концентраций железа обусловлены прыжковой проводимостью с переменной длиной

прыжка с участием примесных состояний Fe [12].

Оптическая прозрачность образцов уменьшалась с ростом σ . Как показали эксперименты, спектры оптического поглощения можно было получить для пленок, максимальная величина электропроводности которых при комнатной температуре не превышала $80\text{--}100 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$. При этом интервал изменения концентрации Fe в образцах, пригодных для оптических измерений, ограничивался значением $x=42.1$ (10.8 вес% Fe). Для исследования спектров поглощения аморфных пленок $(\text{CdGeAs}_2)_{100-x}\text{Fe}_x$ использовался спектрофотометр SP700C; измерения проводились при комнатной температуре.

2. Спектры оптического поглощения пленок

Влияние Fe на спектры поглощения пленок, представленные на рис. 2, сказывается уже при концентрациях ~ 0.1 вес% ($x \sim 0.6$). Введение 0.3 вес% Fe ($x \approx 1.8$) в состав пленок приводит уже к значительным изменениям спектра (рис. 2, кривая 3), а при более высоких концентрациях Fe наблюдаются качественные изменения формы края оптического поглощения. Край поглощения приобретает явно выраженную урбаховскую форму. Экспериментальные зависимости коэффициента поглощения α от энергии кванта $\hbar\omega$ для ряда образцов в широком интервале изменения $\hbar\omega$ соответствуют эмпирическому правилу Урбаха

$$\alpha = \alpha_0 e^{\hbar\omega}. \quad (1)$$

Экспоненциальные зависимости α от $\hbar\omega$ свойственны многим аморфным полупроводникам [14], однако, в отличие от представленных на рис. 2, наблюдаются они в области малых α (для нелегированных стеклообразных пленок CdGeAs_2 — при $\alpha < 5 \cdot 10^2 \text{ см}^{-1}$ [15]) и в узких интервалах $\hbar\omega$, проявляясь в виде урбаховских хвостов в спектрах поглощения при энергиях кванта меньше оптической ширины запрещенной зоны. Кривые 4—6, относящиеся к образцам с концентрацией Fe 1.45—2.85 вес% ($x=8.1\text{--}15.0$), являются полностью урбаховскими. Из сравнения данных на рис. 1 и 2 для этого диапазона x видно, что с увеличением плотности и электропроводности образцов наблюдается значитель-

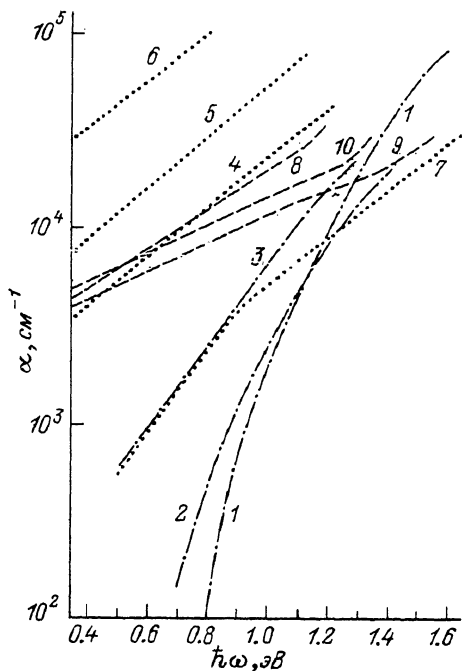
Рис. 2. Спектры оптического поглощения аморфных пленок $(\text{CdGeAs}_2)_{100-x}\text{Fe}_x$.
 $x, \%$: 1—0, 2—0.55, 3—1.8, 4—8.1, 5—9.4, 6—15.0, 7—16.5, 8—29.4, 9—38.8, 10—42.1.

ный рост коэффициента поглощения α (на порядок). Поскольку наклон кривых 4—6 при этом не меняется, можно предполагать, что они относятся к одному и тому же структурному состоянию. Разрушение этого состояния с увеличением x от 15.0 до 16.5 (от 2.85 до 3.2 вес% Fe) сопровождается обратными изменениями параметров: плотность уменьшается в 2 раза, электропроводность — на 3 порядка и коэффициент поглощения на 1.5—2 порядка (кривая 7 на рис. 2). В области $\hbar\omega > 0.9$ эВ наклон кривой 7 соответствует наклону кривых 4—6, а при меньших $\hbar\omega$ зависимость α от $\hbar\omega$ совпадает с краем поглощения образца, у которого концентрация Fe на порядок меньше. Таким образом, коэффициент поглощения α , как и другие параметры аморфных сплавов [10], немонотонно изменяется с ростом концентрации Fe. В то же время, несмотря на значительные изменения величины α , значение $\Gamma = 2.9 \pm 0.1$ эВ⁻¹ остается неизменным для всех четырех образцов, характеризующихся кривыми 4—7 на рис. 2. Для нелегированных аморфных полупроводников значение Γ существенно выше и находится в пределах 15—22 эВ⁻¹. (для пленок CdGeAs_2 , $\Gamma = 19.5$ эВ⁻¹ [15]).

При дальнейшем увеличении концентрации Fe наклон кривых на рис. 2 продолжает уменьшаться. К сожалению, две пленки с $x = 39.2$ и 40.3 , относящиеся к следующему структурному резонансу, оказались оптически непрозрачными; снять их спектры поглощения, находящиеся в области $\alpha > 10^5$ см⁻¹, не удалось. Для образцов с концентрациями Fe 9.6 и 10.8 вес% ($x = 38.8$ и 42.1), попадающих, как видно из рис. 1, в окрестность данного структурного резонанса, $\Gamma = 1.6$ эВ⁻¹ (кривые 9, 10).

3. Обсуждение результатов

Природа экспоненциальной зависимости α от $\hbar\omega$ привлекает неослабевающее внимание исследователей [14, 16—20]. В настоящее время общепризнанно, что универсальной причины, пригодной для широкого класса материалов, не существует. Возможные механизмы, объясняющие зависимость такого типа, хорошо известны, но их использование при интерпретации конкретных экспериментальных результатов вызывает значительные трудности. Однако в данном случае некоторые особенности кривых, представленных на рис. 2, существенно упрощают эту задачу. В первую очередь это касается больших значений α , при которых продолжает действовать правило Урбаха. В рассматриваемом интервале изменения α межзонные оптические переходы в аморфных полупроводниках характеризуются обычно степенными зависимостями вида $\alpha \hbar\omega \sim (\hbar\omega - E_0)^n$, где $n = 2$ или 3; E_0 — оптическая ширина запрещенной зоны [14]. Другим важным отличием кривых на рис. 2 является широкий диапазон изменения $\hbar\omega$, в котором связь



α с $\hbar\omega$ подчиняется правилу Урбаха. Экспоненциальная зависимость α от $\hbar\omega$ наблюдается вплоть до энергий $\hbar\omega \approx 1.65$ эВ, что значительно превышает оптическую ширину запрещенной зоны в нелегированных стеклообразных пленках CdGeAs_2 ($E_0 = 1.15 \pm 0.05$ эВ [15]). Кроме этого, для ряда образцов во всем исследуемом диапазоне $\hbar\omega$ вообще отсутствуют иные, кроме экспоненциальных, участки зависимости α от $\hbar\omega$. Очевидно, что к большинству кривых на рис. 2 понятие хвостов оптического поглощения неприменимо. И наконец, необходимо еще раз отметить сохранение неизменным наклона некоторых отрезков прямых (например, 4—7) при катастрофическом изменении остальных параметров образцов.

Перечисленные особенности оптического поглощения пленок CdGeAs_2 (Fe) плохо совместимы практически со всеми известными механизмами, объясняющими экспоненциальную зависимость α от $\hbar\omega$. Единственная реальная возможность трактовки правила Урбаха для исследуемых образцов, по-видимому, связана с предположением о наличии в них экспоненциального распределения плотности состояний, какова бы ни была конкретная природа такого распределения. Из теоретических работ, рассматривающих влияние различных факторов на плотность состояний в аморфных полупроводниках, следует выделить [21], в которой путем математического моделирования на ЭВМ показано, что хаотическое расположение заряженных центров, создающих дальнедействующий электростатический потенциал, приводит к экспоненциальному распределению плотности состояний в широком интервале энергий. Концентрация этих центров при этом должна быть сопоставима с полной концентрацией атомов исследуемого вещества. С помощью полученных авторами [21] результатов можно объяснить все особенности кривых на рис. 2, включая область больших α , широкий диапазон значений $\hbar\omega$, соответствующих правилу Урбаха, и малые значения параметра Γ . Роль заряженных центров в формирующихся «резонансных» структурах играют ионы Fe, подобно роли ионов Cr^{3+} и Cr^{4+} в исследовавшихся нами ранее аморфных пленках CuCr_2Se_4 и CdCr_2Se_4 [22, 23]. Наличие заряженных центров железа подтверждается исследованиями влияния кулоновского взаимодействия носителей заряда на прыжковую проводимость в этих образцах [12]. Формирование кулоновской щели, величина которой достигает 17.5 мэВ [12], при низких температурах вызывает изменение характера температурной зависимости электропроводности — от зависимости, соответствующей закону Мотта [14] ($\sigma \sim \sim \exp[-(T_0/T)^{1/4}]$), к зависимости Шкловского—Эфроса [16] ($\sigma \sim \sim \exp[-(T_1/T)^{1/2}]$).

К числу важнейших результатов работы [21] следует отнести параллельный сдвиг прямых, характеризующих зависимость логарифма плотности состояний от энергии, с изменением концентрации заряженных дефектов и высокую чувствительность наклона этих прямых к вариациям параметров структуры образцов. В соответствии с этими результатами каждый из структурных резонансов должен иметь свой собственный набор параллельных прямых, отражающих зависимость α от $\hbar\omega$ в координатах $\ln \alpha - \hbar\omega$, со свойственным им значением параметра Γ . Отрезки прямых 4—7, относящиеся к первому структурному резонансу и, очевидно, различающиеся между собой концентрацией «резонансной» фазы, демонстрируют кинетику формирования и последующего разрушения этого структурного состояния с изменением концентрации Fe в образцах. Отклонения от прямолинейности зависимостей 9, 10 (рис. 2), которые относятся ко второму структурному резонансу, могут быть связаны с гетерогенной структурой этих пленок, что отчасти подтверждается исследованиями их электропроводности: температурные зависимости σ в этом диапазоне концентраций Fe приобретают признаки, свойственные гранулированным системам [12].

Результаты исследования спектров поглощения пленок в области первого структурного резонанса являются достаточными для оценки концентрации новой

аморфной фазы. Если предположить, что основная аморфная матрица в этом интервале концентраций Fe (1.4—3.2 вес%) остается невозмущенной, то в соответствии с теорией эффективной среды полный коэффициент оптического поглощения пленок

$$\alpha(\omega) = \alpha_0(\omega) \cdot (1 - \gamma_a) + \alpha_1(\omega) \cdot \gamma_a, \quad (2)$$

где γ_a — концентрация «резонансной» фазы, а коэффициенты поглощения $\alpha_0(\omega)$ и $\alpha_1(\omega)$ относятся соответственно к основному состоянию нелегированного стеклообразного CdGeAs₂ и к новой аморфной фазе. В области энергий кванта $\hbar\omega < 0.8$ эВ вкладом в поглощение основной матрицы можно пренебречь [15], и полный коэффициент поглощения при малых $\hbar\omega$ оказывается пропорционален концентрации «резонансной» фазы:

$$\alpha(\omega) \approx \alpha_1(\omega) \cdot \gamma_a. \quad (3)$$

Полагая $\gamma_a = 1$ в образце с $x = 15$ (2.85 вес% Fe), можно найти γ_a для остальных трех образцов. Их значения, резко нелинейно изменяющиеся с концентрацией

Концентрация новой аморфной фазы в области первого структурного резонанса

Концентрация	$x = 8.1$	$x = 9.4$	$x = 15.0$	$x = 16.5$
γ_a	0.13	0.28	1.00	0.03
γ_p ($m = 1.8$)	0.013	0.60	1.00	-0.1
γ_p ($m = 2.0$)	0.01	0.48	0.80	-0.08
γ_p ($m = 2.2$)	0.008	0.40	0.67	-0.066

Fe, приведены в таблице.

Концентрацию «резонансной» фазы в пленках можно также определить по данным о средней плотности образцов, записав последнюю в форме, аналогичной (2):

$$p = p_0(1 - \gamma_p) + p_1 \cdot \gamma_p, \quad (4)$$

где p_0 и p_1 — плотности основной аморфной матрицы и «резонансной» фазы соответственно. Обозначив $p_1/p_0 = m$, получаем

$$\gamma_p = \frac{p - p_0}{m - 1}. \quad (5)$$

Считая, что p_0 не зависит от концентрации Fe, и полагая, как и ранее для γ_a , $\gamma_p = 1.0$ в образце с $x = 15.0$, можно найти γ_p для остальных трех пленок, относящихся к первому структурному резонансу. Значения γ_p , приведенные в таблице, в одном случае (для $x = 9.4$) оказываются завышенными по сравнению с γ_a , а для двух других пленок ($x = 8.1$ и 16.5) — заниженными. Плотность образца с $x = 16.5$ ниже плотности нелегированной пленки, из-за чего γ_p становится отрицательным, что, естественно, не имеет никакого физического смысла. Если вместо $m = 1.8$ взять в соответствии с расчетами Б. Ф. Ормонта [13] обсуждавшиеся ранее значения $m = 2.0$ и 2.2 , то, как видно из таблицы, это мало меняет данную ситуацию.

Несоответствие значений γ_a и γ_p связано, скорее всего, с нереальным требованием сохранения основной аморфной матрицы невозмущенной, в том числе и в области малых концентраций «резонансной» фазы. Следует

отметить, что при оценке γ_a жесткое условие о сохранении основной аморфной фазы неизменной было необязательным. Достаточно, чтобы при малых $h\omega$, где сопоставлялись коэффициенты поглощения пленок, эта фаза не оказывала заметного влияния на величину α . Сравнение кривых 1—3, 7 на рис. 2, характеризующих диапазон изменений спектра поглощения исходной аморфной фазы, показывает, что эти рассуждения не лишены оснований. При малых концентрациях новой аморфной фазы, например для образца с $x=16.5$, конечно, возможны большие ошибки в определении γ_a . Однако в любом случае данные о концентрации «резонансной» фазы, полученные из оптических измерений, являются более достоверными по сравнению со значениями γ_p . Это связано с очень сильным влиянием концентрации Fe на плотность пленок и соответственно с большой неопределенностью величины ρ/ρ_0 в формуле (5). Введение в состав пленок 0.09 вес% Fe ($x=0.55$) снижает плотность до 0.7 от исходного значения $\rho_0 \cdot 0.7\rho_0$ — минимальное значение плотности, которое неоднократно реализуется в исследуемом интервале концентраций Fe (рис. 1, кривая 1). Минимум плотности, соответствующий $0.7\rho_0$, ранее наблюдался в аморфных сплавах CdGeAs₂ с платиной, медью и серебром [1]. По-видимому, этот уровень разрыхления структуры является предельным, при котором еще возможно сохранение, пусть и в сильно искаженном виде, данного аморфного вещества. Дальнейшее изменение состава неизбежно приводит к образованию новых аморфных фаз.

К сожалению, полученные результаты являются недостаточными для каких-либо суждений о втором структурном резонансе в области $38.8 \leq x \leq 42.1$; прежде всего, как уже отмечалось, из-за невозможности снять спектры поглощения пленок с $x = 39.2$ и 40.3. Общей проблемой во всех случаях продолжает оставаться получение иными методами достоверных данных о фазовом составе аморфных пленок. Дальнейшее развитие представлений о структурных резонансах в аморфных сплавах невозможно также без надежной информации о ближнем порядке «резонансных» фаз.

Автор признателен Б. Я. Сухаревскому и К. Б. Толпыго с сотр. за обсуждение результатов работы и полезные замечания.

Список литературы

- [1] Окунев В. Д., Самойленко З. А. // Письма в ЖЭТФ. 1986. Т. 43. № 1. С. 24—27.
- [2] Окунев В. Д., Самойленко З. А. // ФТТ. 1989. Т. 31. № 9. С. 257—259.
- [3] Саван Я., Борисова З. У. // ЖПХ. 1969. Т. 42. № 5. С. 1017—1023.
- [4] Kumeda M., Shimizu T. // Sol. State Commun. 1979. V. 31. N 12. P. 967—970.
- [5] Насрединов Ф. С., Серегин П. П., Васильев Л. Н. // ФХС. 1979. Т. 5. № 3. С. 324—328.
- [6] Мамедов А., Рудь Ю. В., Ундалов Ю. К. // Письма в ЖТФ. 1980. Т. 6. № 9. С. 555—558.
- [7] Edwards A. M., Fairbanks M. C., Newport R. J., Gurman S. J., Davis E. A. // J. Non-Cryst. Sol. 1989. V. 113. N 1. P. 41—50.
- [8] Калмыкова Н. П., Мазец Т. Ф., Сморгонская Э. А., Цэндин К. Д. // ФТП. 1989. Т. 23. № 2. С. 297—303.
- [9] Конорова Л. Ф., Жданович Н. С., Дидик В. А., Прудников И. М. // ФТП. 1989. Т. 23. № 4. С. 706—709.
- [10] Окунев В. Д., Самойленко З. А. // Письма в ЖЭТФ. 1991. Т. 53. № 1. С. 42—45.
- [11] Окунев В. Д., Юров А. Г. // Письма в ЖТФ. 1979. Т. 5. № 3. С. 161—165.
- [12] Окунев В. Д., Пафомов Н. Н. // ФТП. 1990. Т. 24. № 11. С. 2064—2067.
- [13] Ормонт Б. Ф. Введение в физическую химию и кристаллохимию полупроводников. М., 1968. 487 с.
- [14] Мотт Н., Дэвис Э. Электронные процессы в некристаллических веществах. М., 1982. 662 с.
- [15] Окунев В. Д., Ведерникова Т. В. // ФХС. 1990. Т. 16. № 6. С. 889—894.
- [16] Шкловский Б. И., Эфрос А. Л. Электронные свойства легированных полупроводников. М., 1979. 416 с.
- [17] Бонч-Бруевич В. Л. // УФН. 1983. Т. 140. № 4. С. 583—637.
- [18] Kostadinov I. Z. // J. Phys. C: Sol. State Phys. 1977. V. 10. N 9. P. L263—266.
- [19] Bussemer P. // Phys. State Sol. 1979. V. B94. N 1. P. K77—K79.
- [20] Redfield D. // Sol. State Commun. 1982. V. 44. N 9. P. 1347—1349.

- [21] Silver M., Pautmeier L., Bässler H. // Sol. State Commun. 1989. V. 72. N 2. P. 177—180.
[22] Окунев В. Д., Пафомов Н. Н., Самойленко З. А. // ФТТ. 1988. Т. 30. № 5. С. 1344—1352.
[23] Грибанов И. Ф., Окунев В. Д. // Письма в ЖТФ. 1986. Т. 12. № 17. С. 1032—1036.

Донецкий
физико-технический институт
АН Украины

Поступило в Редакцию
2 декабря 1991 г.
