

## Оптический край поглощения и его модификация при распаде пленок твердых растворов теллурида и сульфида кадмия

© А.П. Беляев, В.П. Рубец, И.П. Калинин

Санкт-Петербургский технологический институт,  
198013 Санкт-Петербург, Россия

(Получена 8 июля 1996 г. Принята к печати 25 октября 1996 г.)

Изучены спектральные зависимости пропускания и поглощения метастабильных пленок  $CdS_xTe_{1-x}$  как до термоактивированного распада, так и после него. Предложена модель процессов пропускания в неупорядоченных многофазных системах. Выявлены корреляционные связи между характерными точками на кривых пропускания и составом твердого раствора.

В силу многих причин в подавляющем большинстве научных работ, посвященных оптическим свойствам той или иной системы, анализу, как правило, подвергается поглощение света. Пропускание же обычно не анализируется. В связи с этим на представляется полезным провести такой анализ на пленках твердых растворов (ТР)  $CdS_xTe_{1-x}$  и сопоставить его результаты с традиционному принятым подходом.

Выбор модельного объекта обусловлен главным образом двумя причинами. Первая — это широкий спектр свойств ТР соединений  $A^{II}B^{VI}$ , вызывающих постоянный интерес исследователей и практиков. Вторая — простота моделирования ярко выраженной метастабильной системы. Последнее достигается синтезом в резко неравновесных условиях, например синтезом на подложке, охлажденной до температуры, близкой к температуре жидкого азота [1,2]. Метастабильность системы делает ее удобным объектом для исследования фазовых превращений и, соответственно, для исследования корреляционных связей между пропусканием и составом.

### Методика эксперимента и исследованные образцы

Пленки изготавливались методом теплового экрана [3] из мезанической смеси порошков  $CdS$  и  $CdTe$ . Смесь помещалась в реактор, разогревалась до температуры сублимации, а подложка охлаждалась жидким азотом. Реактор с разогретым до температуры сублимации порошком ( $T = 1020$  К) и охлажденная подложка совмещалась манипулятором только на время синтеза (не более нескольких секунд). Синтез осуществлялся в вакууме  $10^{-3}$  Па на подложке из слюды-мусковит.

Согласно рентгенофазовому и электронографическому анализу пленки имели структуру, близкую к поликристаллической. Термоактивированный распад ТР осуществлялся в вакууме путем нагрева до температуры 600 К и выдержки при этой температуре в течение 2 ч. Температуры подложки и реактора контролировались, соответственно, медь-константановой и хромель-алюминиевой термопарами. Толщина образцов не превышала 1 мкм. Оценка толщины проводилась на микроинтерферометре

МИИ-4. Электронографические исследования проводились на электронографе ЭМР-100, а рентгенофазовый анализ — на установке ДРОН-2. Оптические измерения осуществлялись на спектрофотометре СФ-26 при комнатной температуре.

### Результаты эксперимента

Результаты исследования коэффициента пропускания твердого раствора  $CdS_xTe_{1-x}$  представлены на рис. 1. Кривая 1 соответствует пропусканию образца сразу после приготовления; кривая 2 соответствует тому же образцу после термического воздействия. На этом же рисунке для сравнения представлены кривые пропускания пленок  $CdS$  (кривая 3) и  $CdTe$  (кривая 4).

Как можно видеть из рисунка, спектральная зависимость пропускания свежеприготовленной пленки твердого раствора может быть в первом приближении представлена как линейная суперпозиция кривых пропускания пленок теллурида и сульфида кадмия, в которой интервалу длин волн 570–800 нм отвечает ослабление зависимости коэффициента пропускания от длины волны.

После отжига образца ступенчатый характер кривой пропускания сглаживается (кривая 2). Пропускание в интервале длин волн 570–800 нм возрастает.

На рис. 2 представлены типичные результаты исследования коэффициента поглощения в пленках ТР  $CdS_xTe_{1-x}$ . Кривая 1 получена от свежеприготовленного

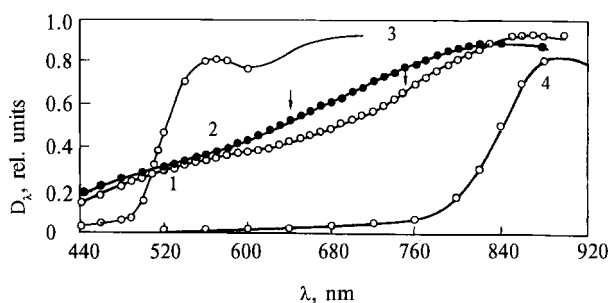
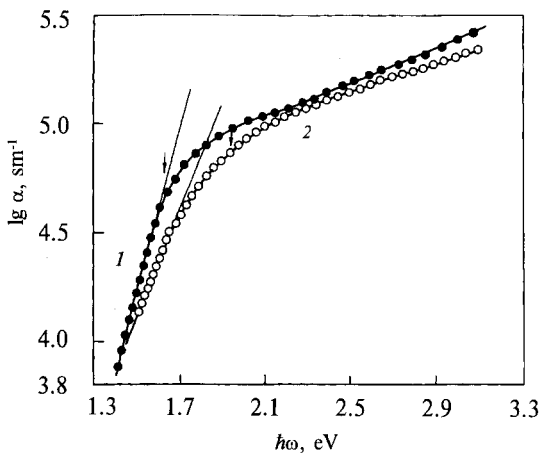


Рис. 1. Спектральные зависимости пропускания пленок ТР  $CdS_xTe_{1-x}$  до (1) и после (2) термоактивированного распада и пленок  $CdS$  (3) и  $CdTe$  (4).



**Рис. 2.** Спектральные зависимости коэффициента поглощения ТР  $\text{CdS}_x\text{Te}_{1-x}$  до (1) и после (2) термореактивного распада.

образца, а кривая 2 — от того же образца после его отжига. Результаты соответствуют образцу, пропускание которого рассматривалось выше, на рис. 1.

Как можно видеть из рисунка, коэффициент поглощения образца  $\alpha$  как до отжига, так и после него постепенно растет в интервале нескольких эВ. В обоих случаях кривые содержат экспоненциальный участок роста (край Урбаха), удовлетворяющий эмпирическому соотношению [4]:

$$\alpha = \alpha_0 \exp[-\gamma(E - \hbar\omega)/kT], \quad (1)$$

где  $\alpha_0$ ,  $\gamma$  — некоторые постоянные;  $E$  — ширина запрещенной зоны;  $\hbar\omega$  — энергия фотона.

Кривая поглощения отожженного образца характеризовалась меньшим значением параметра  $\gamma$ .

## Обсуждение результатов

Как известно, пропускание в общем случае не является самоусредняющейся физической величиной. Оно мультипликативно зависит от размеров объекта и основной вклад в его среднее значение вносят "хвосты" распределения вероятностей конфигураций рассеивателей. По этой причине теоретическое описание таких величин является весьма сложной задачей, решение которой даже в одномерном случае в настоящее время известно лишь приближенно.

Согласно современным научным представлениям, пропускание неупорядоченной системы определяется так называемыми репрезентативными конфигурациями рассеивателей, под которыми подразумевают такие реализации, для которых пропускание находится в достаточно малой окрестности своего среднего значения [5]. Состав репрезентативных конфигураций не является в общем случае наиболее вероятным составом, но именно он вместе с концентрацией репрезентативных конфигураций определяет свойства коэффициента пропускания объекта.

Исследованные пленки ТР синтезировались из паровой фазы путем конденсации в вакууме на подложку. Рост пленок при такой методике синтеза осуществляется через зародышеобразование и послойно. Поэтому состав ТР флуктуирует по объему. Поскольку  $\text{CdS}_x\text{Te}_{1-x}$  являются варизонными ТР, то вместе с флуктуациями состава имеют место флуктуации поглощающих свойств объема пленки. Тот или иной набор поглощающих областей (рассеивателей) на пути света, согласно вышесказанному, можно рассматривать как типичную или репрезентативную конфигурацию.

В обсуждаемом эксперименте площадь поперечного сечения образца была экспоненциально велика по сравнению с его толщиной, а это значит, что для интерпретации данных можно воспользоваться результатами, полученными для одномерной модели [5]. В этом случае экспериментально наблюдаемое пропускание можно рассматривать как

$$D_\lambda \approx S^{-1} \sum \langle D_L \rangle, \quad (2)$$

где  $D_\lambda$  — экспериментально наблюдаемое пропускание,  $S$  — площадь пленки,  $\langle D_L \rangle$  — пропускание репрезентативной конфигурации (среднее значение пропускания линейной цепочки).

Для одномерной цепочки [5]

$$\langle D_L \rangle = \exp[-\bar{n}L(1 - D)], \quad (3)$$

где  $L$  — длина цепочки,  $\bar{n}$  — плотность рассеивателей,  $D$  — прозрачность одного рассеивателя в цепочке.

Поскольку коротковолновые фотоны поглощаются всеми областями неоднородных пленок  $\text{CdS}_x\text{Te}_{1-x}$ , а длинноволновые только областями с составом, обеспечивающим малую ширину запрещенной зоны, величина  $\bar{n}$  для света каждой длины волны будет иметь свое значение. Это значит, что спектральные зависимости, представленные на рис. 1, можно рассматривать как результат функциональной связи между концентрацией рассеивателей и длиной волны падающего света.

Кривая 1 на рис. 1, соответствующая свежеприготовленному образцу, в области 570–800 нм демонстрирует пониженное пропускание. Согласно (2), (3), это указывает на то, что в этой области концентрация рассеивателей существенно увеличивается, а в точке перегиба  $\lambda_m$  спектральной кривой имеет место максимум изменения концентрации. Это в свою очередь значит, что образец преимущественно содержит области с шириной запрещенной зоны, соответствующей энергии фотона  $\lambda_m$ , которая через функциональную связь между шириной запрещенной зоны и составом ТР позволяет определить последний.

Состав ТР, определенный таким образом для образца, представленного кривой 1 на рис. 1, оказался равным  $x = 0.60$ , что близко к результату, полученному из рентгенофазового и электронографического анализа ( $x = 0.58$ ).

Согласно рентгенофазному и электронографическому анализу, свежеприготовленные образцы  $CdS_xTe_{1-x}$  были однофазными. Однако из того, что их спектральные зависимости пропускания были близки к линейной суперпозиции спектральных кривых  $CdS$  и  $CdTe$ , можно предположить, что в них содержатся репрезентативные конфигурации с составом, близким к указанным бинарным соединениям. Их концентрация в исследованных образцах, очевидно, невелика; поэтому они не регистрируются ни с помощью рентгеновских лучей, ни с помощью электронографии. Пропускание же, как указывалось выше, обусловлено "хвостами" распределения вероятностей и поэтому очень чувствительно к относительным флуктуациям.

Подтверждением наличия флуктуаций состава являются электрофизические исследования, согласно которым потенциальный рельеф зон пленок ТР соединений  $A^{II}B^{VI}$ , выращенных методом конденсации пара на подложке, определяется в основном флуктуациями состава ТР [6].

После отжига образцов зависимость их коэффициента пропускания становится более монотонной. Область с пониженным пропусканием исчезает (рис. 1, кривая 2). В рамках предполагаемой модели это означает появление в объеме репрезентативных конфигураций с хорошим пропусканием в указанном спектральном диапазоне, а значит, уменьшение концентрации областей с наиболее характерным составом (для рассматриваемого образца  $x = 0.60$ ). Рентгенофазовый и электронографический анализ подтверждает этот вывод и регистрирует распад ТР на две фазы.

Согласно предлагаемой модели, казалось бы, спектральные кривые таких образцов должны содержать две характерные точки. Однако графическим дифференцированием удавалось выделить только одну — в области коротки длин волн. Состав фазы, оцененный по этой точке, совпадал с результатами электронографического и рентгенофазового анализа для одной из регистрируемых фаз ( $x = 0.78$ ).

Отсутствие второй характерной точки, на наш взгляд, обусловлено размытием края поглощения каждой области-рассеивателя и возрастанием относительного среднеквадратичного отклонения пропускания  $D_\lambda$ . Согласно [5], относительное среднеквадратичное отклонение  $\Delta$  равно

$$\Delta = N^{-0.5} \delta, \quad (4)$$

где  $N$  — число линейных цепочек в образце, а  $\delta$  — среднеквадратичное отклонение пропускания одной линейной цепочки:

$$\delta = \left\{ \exp[\bar{n}L(1 - D)] - 1 \right\}^{0.5}. \quad (5)$$

Поскольку широкозонные области прозрачны для длинноволнового излучения, можно считать, что в этом спектральном диапазоне в образце уменьшается число эффективных рассеивателей и, следовательно, уменьшается  $\bar{n}$ , что согласно (4) и (5) и обуславливает сглаживание спектральной зависимости пропускания.

Спектральные зависимости коэффициента поглощения имеют вид, характерный для неупорядоченных полупроводников [4]. Такое поведение материалов пока не нашло однозначного объяснения. Однако известно, что при увеличении неупорядоченности имеет место большее размытие края поглощения и соответственно уменьшение параметра  $\gamma$  [7]. Это коррелирует с данными наших исследований  $CdS_xTe_{1-x}$ . После отжига образца, который, согласно вышепредставленным результатам, приводил к распаду ТР,  $\gamma$  уменьшается.

Для оценки оптической ширины запрещенной зоны в случае урбаховского края поглощения используют "колени" на спектральной кривой поглощения. Это довольно грубый способ определения и обычно он приводит к результату, несколько меньшему, чем ширина зоны из других измерений [4].

Аналогично соотносятся и результаты, полученные нами, что видно из рис. 2. На кривых рисунка стрелками обозначены величины щели, рассчитанные нами из спектральных кривых коэффициента пропускания.

Во многих случаях для неупорядоченных систем за экспоненциальным краем поглощения следует зависимость [4]

$$\alpha = B(\hbar\omega - E)^2 / \hbar\omega, \quad (6)$$

где  $B$  — некоторая константа.

Экстраполируя эту квадратичную зависимость, находят ширину запрещенной зоны.

В исследованных системах  $CdS_xTe_{1-x}$  квадратичная область оказывается очень узкой, а ее экстраполирование давало значительно заниженный результат. Для образцов, спектральные кривые которых представлены на рис. 1, 2  $E = (1.45 - 1.55)$  эВ.

Подобное расхождение, на наш взгляд, может быть объяснено нетипичным характером плотности состояний в исследованных  $CdS_xTe_{1-x}$ . Теоретический вывод квадратичной зависимости величины  $\alpha\hbar\omega$  от  $\hbar\omega$  базируется на предположении о параболических зонах. В исследованных же системах имеют место сильные флуктуации зон. Это, нам представляется, может существенно изменить вид плотности состояний. Поэтому энергию  $E$ , определенную путем экстраполяции экспериментальной кривой (6), следует рассматривать лишь как некоторую характеристическую энергию, как-то связанную с шириной запрещенной зоны.

В заключение отметим, что выявленная корреляционная связь между характерными точками на кривой пропускания и составом ТР проверялась нами и на других системах. В частности, было получено хорошее согласие результатов для пленок  $CdSe_xTe_{1-x}$  при использовании функциональной зависимости между составом и шириной запрещенной зоны, определенной из фотолюминесцентных измерений.

## 1. Заключение

1. Край поглощения пленок твердых растворов  $CdS_xTe_{1-x}$ , синтезированных в резко неравновесных условиях, как до термоактивированного распада, так и после него имеет вид характерный для неупорядоченных систем — край Урбаха.

2. Процессы пропускания в системах типа  $CdS_xTe_{1-x}$  можно удовлетворительно интерпретировать на основе модели репрезентативных конфигураций в виде линейных цепочек.

3. Спектральные зависимости коэффициента пропускания являются чувствительным индикатором фазового состава системы, позволяющим при определенных условиях идентифицировать фазовый состав.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (№ 96-02-19138).

## Список литературы

- [1] J. Mendolia, D. Lemoine. Phys. St. Sol. (a), **97**, 601 (1986).
- [2] А.П. Беляев, В.П. Рубец, И.П. Калинин. ФТП (в печати № 1783).
- [3] А.Р. Беляев, И.П. Калинин. Thin Sol. Films, **158**, 25 (1988).
- [4] Н. Мотт, Э. Дэвис. *Электронные процессы в некристаллических веществах* (М., Мир, 1982) ч. 1.
- [5] И.М. Лифшиц, С.А. Гредескул, Л.А. Пастур. *Введение в теорию неупорядоченных систем* (М., Наука, 1982).
- [6] А.П. Беляев, И.П. Калинин, В.П. Санитаров. ФТП, **18**, 1975 (1984).
- [7] А.П. Беляев, В.П. Рубец, Х.А. Тошходжаев, И.П. Калинин, ФТП, **26**, 1755 (1992).

Редактор В.В. Чалдышев

## Optical absorption edge and its modification during decomposition of cadmium telluride and sulfide solid solutions

A.P. Belyaev, V.P. Rubets, I.P. Kalinkin

St.Petersburg Institute of Technology,  
198013 St.Petersburg, Russia

**Abstract** Spectral dependences of transmission and absorption of metastable  $CdS_xTe_{1-x}$  films both before and after thermally activated decomposition are studied. A model of the transmission in disordered multiphase systems is proposed. A correlation was observed between characteristic points on transmission curves and the solid solution composition.