

02

Новый метод определения распределения плотности электронных состояний в хвосте валентной зоны аморфных твердых растворов $\text{Se}_x\text{S}_{1-x}$

© Р.Г. Икрамов, М.А. Нуриддинова, Х.А. Муминов

Наманганский инженерно-технологический институт,
160115 Наманган, Узбекистан

e-mail: rgikramov@mail.ru

Поступила в редакцию 01.03.2021 г.

В окончательной редакции 07.05.2021 г.

Принята к публикации 13.05.2021 г.

Сопоставлены аналитическое выражение и экспериментальная кривая спектра экспоненциального поглощения аморфного селено-серного твердого раствора ($\text{Se}_{0.5}\text{S}_{0.5}$ и $\text{Se}_{0.7}\text{S}_{0.3}$). Параметры в аналитическом выражении спектра экспоненциального поглощения, определяющие кривизну экспоненциальных хвостов разрешенных зон, найдены путем аппроксимации экспериментальной кривой. Используя приближение Дэвиса–Мотта по формуле Кубо–Гринвуда для спектра экспоненциального поглощения получена новая формула, определяющая плотности электронных состояний в хвосте валентной зоны. С использованием этой формулы и экспериментально определенного спектра экспоненциального поглощения показана возможность определения плотности электронных состояний в хвосте валентной зоны.

Ключевые слова: аморфные полупроводники, хвосты разрешенных зон, формула Кубо–Гринвуда, приближение Дэвиса–Мотта, оптические электронные переходы, спектр экспоненциального поглощения, параметры, определяющие кривизну хвостов разрешенных зон, распределение плотности электронных состояний.

DOI: 10.21883/OS.2021.11.51636.1949-21

Как известно, аналитический спектр оптического поглощения аморфных полупроводников вычисляют по методу Дэвиса–Мотта из формулы Кубо–Гринвуда [1]:

$$\alpha(\hbar\omega) = A \int g(\varepsilon)g(\varepsilon + \hbar\omega) \frac{d\varepsilon}{\hbar\omega}. \quad (1)$$

Здесь A — не зависящий от частоты поглощенного фотона коэффициент пропорциональности, равный $A = \frac{8\pi^4 e^2 \hbar^2 a}{nc(m^*)^2}$, где e — заряд электрона, a — среднее расстояние между атомами аморфного полупроводника, n — показатель преломления, c — скорость света в вакууме, m^* — эффективная масса электрона, \hbar — постоянная Планка, ω — частота поглощенных фотонов, $g(\varepsilon)$ и $g(\varepsilon + \hbar\omega)$ — начальное и конечное плотности электронных состояний электронов, участвующих в оптических переходах соответственно.

Из формулы (1) видно, что спектр оптического поглощения зависит от распределения плотности электронных состояний, участвующих в оптических переходах. Поэтому в настоящей работе предлагается новый метод определения распределения плотности электронных состояний в хвосте валентной зоны из экспериментального спектра экспоненциального поглощения.

В области экспоненциального поглощения выполняется правило Урбаха и условия для энергии поглощенных фотонов $\varepsilon_C - \varepsilon_V = E_g > \hbar\omega$, где E_g — энергетическая ширина щели подвижности [2]. Здесь ε_V — потолок валентной зоны и ε_C — дно зоны проводимости. При поглощении таких фотонов одновременно происходят следующие оптические переходы электронов: от хвоста валентной зоны в зону проводимости, от хвоста валентной зоны в хвост зоны проводимости и от валентной зоны в хвост зоны проводимости (рис. 1).

Интеграл в формуле (1) является неопределенным, поэтому из этой формулы можно получить только общее решение, но не собственное. Поэтому в работе [3] формула Кубо–Гринвуда написана определенным интегралом в следующем виде:

$$\alpha(\hbar\omega) = A \int_{\varepsilon_0 - \hbar\omega}^{\varepsilon_0} g(\varepsilon)g(\varepsilon + \hbar\omega) \frac{d\varepsilon}{\hbar\omega}, \quad (2)$$

где ε_0 — энергетическое положение точки пересечения экспоненциальных хвостов разрешенных зон (рис. 1). Эту формулу расчленили на парциальные коэффициенты поглощения, соответствующие указанным выше оптиче-

ским переходам:

$$\begin{aligned} \alpha(\hbar\omega) &= A \int_{\varepsilon_0 - \hbar\omega}^{\varepsilon_0} g(\varepsilon)g(\varepsilon + \hbar\omega) \frac{d\varepsilon}{\hbar\omega} \\ &= A \int_{\varepsilon_C - \hbar\omega}^{\varepsilon_0} g(\varepsilon)g(\varepsilon + \hbar\omega) \frac{d\varepsilon}{\hbar\omega} \\ &\quad + A \int_{\varepsilon_V}^{\varepsilon_C - \hbar\omega} g(\varepsilon)g(\varepsilon + \hbar\omega) \frac{d\varepsilon}{\hbar\omega} \\ &\quad + A \int_{\varepsilon_0 - \hbar\omega}^{\varepsilon_V} g(\varepsilon)g(\varepsilon + \hbar\omega) \frac{d\varepsilon}{\hbar\omega} \\ &= \alpha_1(\hbar\omega) + \alpha_2(\hbar\omega) + \alpha_3(\hbar\omega). \end{aligned} \quad (3)$$

Результаты расчетов значений этих парциальных коэффициентов поглощения показывают, что при определении коэффициента экспоненциального поглощения основную роль играют оптические электронные переходы от хвоста валентной зоны в хвост зоны проводимости, т.е. $\alpha_1(\hbar\omega)$ (рис. 2).

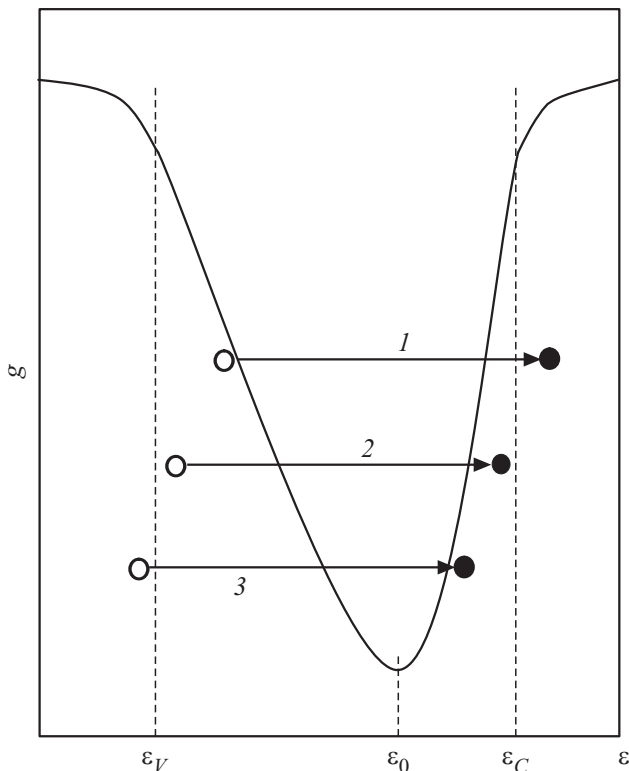


Рис. 1. Виды оптических переходов в аморфных полупроводниках, при которых энергия поглощенных фотонов лежит в интервале $\hbar\omega < \varepsilon_C - \varepsilon_V = E_g$: от хвоста валентной зоны в зону проводимости (1), от хвоста валентной зоны в хвост зоны проводимости (2), от валентной зоны в хвост зоны проводимости (3).

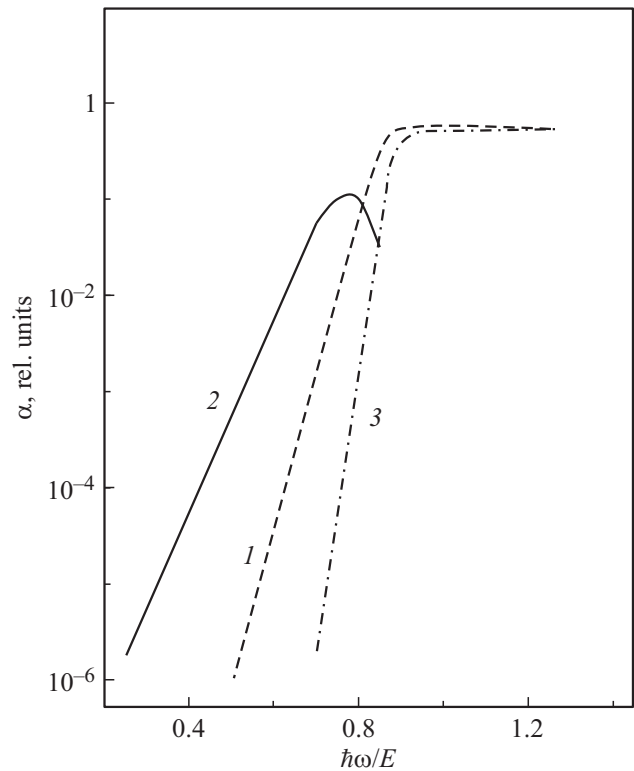


Рис. 2. Спектральные зависимости парциальных коэффициентов поглощения, соответствующих оптическим переходам электронов, при которых энергия поглощенных фотонов лежит в интервале $\hbar\omega < \varepsilon_C - \varepsilon_V = E_g$: α_1 — от хвоста валентной зоны в зону проводимости (1), α_2 — от хвоста валентной зоны в хвост зоны проводимости (2), α_3 — от валентной зоны в хвост зоны проводимости (3) [3].

Поэтому в работе [4] для спектра коэффициента экспоненциального поглощения формула Кубо-Гринвуда в приближении Дэвиса-Мотта написана следующим образом:

$$\alpha(\hbar\omega) = A \int_{\varepsilon_V}^{\varepsilon_C - \hbar\omega} g_1(\varepsilon)g_2(\varepsilon + \hbar\omega) \frac{d\varepsilon}{\hbar\omega}, \quad (4)$$

где $g_1(\varepsilon)$ — распределение плотности электронных состояний в хвосте валентной зоны, а $g_2(\varepsilon + \hbar\omega)$ — распределение плотности электронных состояний в хвосте зоны проводимости.

В работе [5] распределение плотностей электронных состояний в экспоненциальных хвостах разрешенных зон написано в виде

$$g_1(\varepsilon) = N(\varepsilon_V) \exp(-\beta_1(\varepsilon - \varepsilon_V)), \quad (5)$$

где $\varepsilon_V < \varepsilon < \varepsilon_0$, для хвоста валентной зоны и

$$g_2(\varepsilon) = N(\varepsilon_C) \exp(\beta_2(\varepsilon - \varepsilon_C)), \quad (6)$$

где $\varepsilon_0 < \varepsilon < \varepsilon_C$ для хвоста зоны проводимости.

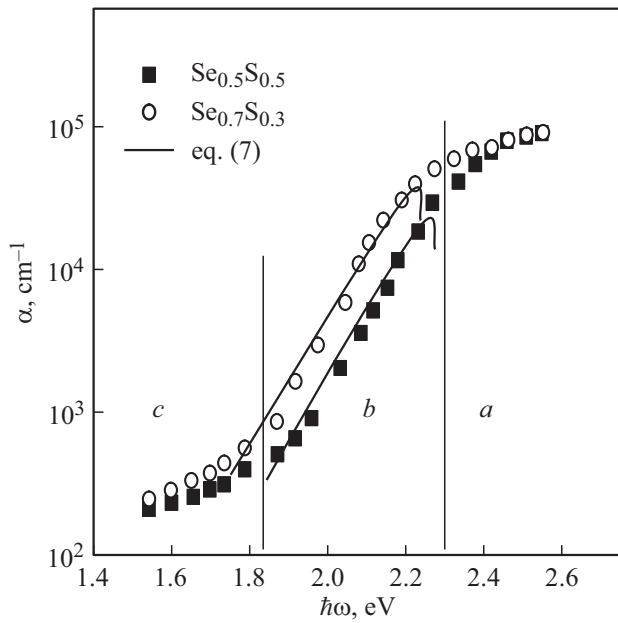


Рис. 3. Спектр, полученный для аморфных $Se_{0.5}S_{0.5}$ и $Se_{0.7}S_{0.3}$ из эксперимента (круги и квадраты) [8], а также по формуле (7) (сплошные линии): области межзонного (а), экспоненциального (b), дефектного поглощения (с).

В этих формулах $N(\epsilon_V)$ и $N(\epsilon_C)$ — эффективные значения плотности электронных состояний соответственно валентной зоны и зоны проводимости, $N(\epsilon_V) \approx N(\epsilon_C) \approx 10^{22} \text{ eV}^{-1} \text{ cm}^{-3}$ [6], β_1 и β_2 — параметры, определяющие кривизну экспоненциальных хвостов соответственно валентной зоны и зоны проводимости.

В работе [7] путём подстановки (5) и (6) в (4) для аналитического решения спектра экспоненциального поглощения получен следующий результат:

$$\alpha(\hbar\omega) = \frac{B}{(\beta_2 - \beta_1)\hbar\omega} \exp(\beta_1(\hbar\omega - E_g)) \times [1 - \exp((\beta_2 - \beta_1)(\hbar\omega - E_g))], \quad (7)$$

где $B = AN(\epsilon_V)N(\epsilon_C)$.

Видно, что для определения значения аналитических решений спектра экспоненциального поглощения по формуле (7) необходимо определить постоянные B , E_g , β_1 и β_2 . Для этого мы будем пользоваться результатами спектральных характеристик коэффициента экспоненциального поглощения, определенными экспериментально.

В работе [8] приведены экспериментальные результаты спектральных характеристик коэффициента оптического поглощения аморфного твердого раствора ($a-Se_xS_{1-x}$), полученного по методу термического напыления в вакууме. Для определения указанных выше постоянных мы выбираем результаты экспериментов, полученные для $a-Se_{0.5}S_{0.5}$ и $a-Se_{0.7}S_{0.3}$.

Эти спектры оптического поглощения разделяем на межзонные, экспоненциальные и дефектные области (рис. 3) [9].

В работе [10] значения B и E_g определены, рассматривая их в качестве подгоночных параметров, сравнивая результаты расчетов аналитического вида спектра межзонного поглощения, полученные для параболических разрешенных зон, с результатами экспериментов. Для $a-Se_{0.5}S_{0.5}$ $B = 7.5 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1}$ и $E_g = 2.25 \text{ eV}$, а для $a-Se_{0.7}S_{0.3}$ $B = 7.1 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1}$ и $E_g = 2.2 \text{ eV}$. Для определения численных значений β_1 и β_2 , рассматриваемых в качестве подгоночных параметров, результаты экспериментов для области экспоненциального поглощения сопоставлены с результатами расчетов по формуле (7) (рис. 3, сплошные линии). В результате получены значения $\beta_1 = 16.2 \text{ eV}^{-1}$ и $\beta_2 = 19.8 \text{ eV}^{-1}$ для $a-Se_{0.5}S_{0.5}$, $\beta_1 = 16.3 \text{ eV}^{-1}$ и $\beta_2 = 19.7 \text{ eV}^{-1}$ для $a-Se_{0.7}S_{0.3}$.

В работе [11] для производной по одной переменной от интеграла функции двух переменных приведено следующее выражение:

$$\frac{d}{dy} \int_{\alpha(y)}^{\beta(y)} f(x, y) dx = \int_{\alpha(y)}^{\beta(y)} \frac{\partial f(x, y)}{\partial y} dx + \frac{\partial \beta(y)}{\partial y} f(\beta(y), y) - \frac{\partial \alpha(y)}{\partial y} f(\alpha(y), y). \quad (8)$$

Подставляя в эту формулу (2), получим следующее выражение:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \alpha(\hbar\omega)}{\partial \hbar\omega} &= \frac{\partial}{\partial \hbar\omega} A \left(\int_{\epsilon_V}^{\epsilon_C - \hbar\omega} \left(\frac{g_1(\epsilon)g_2(\epsilon + \hbar\omega)}{\hbar\omega} \right) d\epsilon \right) \\ &= \frac{A}{\hbar\omega} \int_{\epsilon_C - \hbar\omega}^{\epsilon_V} g_1(\epsilon) \frac{\partial}{\partial \hbar\omega} g_2(\epsilon + \hbar\omega) d\epsilon \\ &\quad - \frac{\alpha(\hbar\omega)}{\hbar\omega} - \frac{A}{\hbar\omega} g_1(\epsilon_C - \hbar\omega) g_2(\epsilon_C). \end{aligned} \quad (9)$$

Подставив в эту формулу (3) и (4), получим

$$\begin{aligned} \frac{\partial \alpha(\hbar\omega)}{\partial \hbar\omega} &= \frac{A}{\hbar\omega} \int_{\epsilon_C - \hbar\omega}^{\epsilon_V} N(\epsilon_V)N(\epsilon_C) \exp(\beta_1 \epsilon_V) \\ &\quad \times \exp(-\beta_1 \epsilon) \beta_2 \exp(\beta_2(\epsilon - \epsilon_C + \hbar\omega)) d\epsilon - \frac{\alpha(\hbar\omega)}{\hbar\omega} \\ &\quad - \frac{A}{\hbar\omega} N(\epsilon_V)N(\epsilon_C) \exp(-\beta_1(E_g - \hbar\omega)) \\ &= \frac{A\beta_2}{\hbar\omega(\beta_2 - \beta_1)} \exp(\beta_2(\hbar\omega - E_g)) - \frac{A}{\hbar\omega} \\ &\quad \times \exp(-\beta_1(E_g - \hbar\omega)) \left(\frac{\beta_2}{(\beta_2 - \beta_1)} + 1 \right) - \frac{\alpha(\hbar\omega)}{\hbar\omega}. \end{aligned} \quad (10)$$

В выражении (10) обозначаем

$$\begin{aligned} g_1(\epsilon) &= N(\epsilon_V) \exp(-\beta_1(\epsilon - \epsilon_V)) \\ &= N(\epsilon_V) \exp(-\beta_1(E_g - \hbar\omega)). \end{aligned} \quad (11)$$

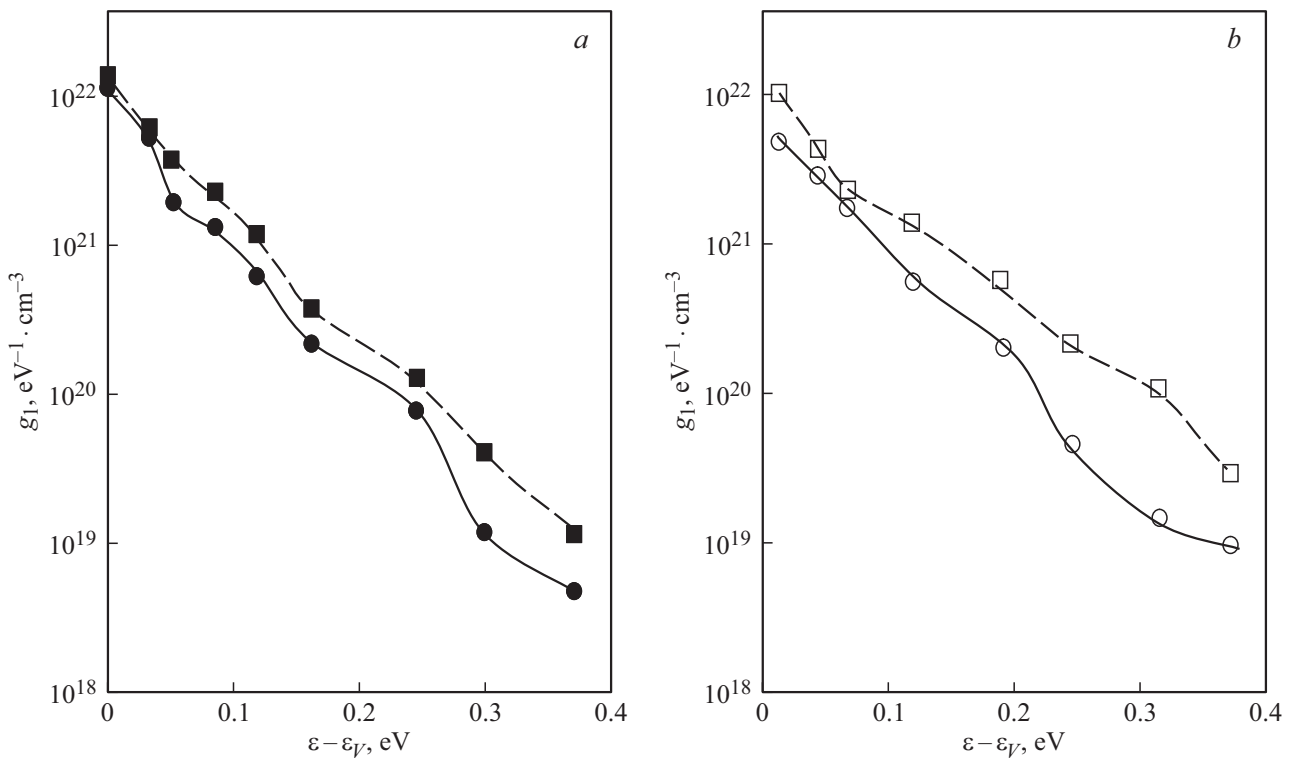


Рис. 4. Распределения плотности электронных состояний в хвосте валентной зоны для аморфных $\text{Se}_{0.5}\text{S}_{0.5}$ (a) и $\text{Se}_{0.7}\text{S}_{0.3}$ (b), рассчитанные по формулам (15) и (16) — соответственно сплошные (круги) и штриховые кривые (квадраты).

Используя (11), рассчитаем

$$\varepsilon - \varepsilon_V = E_g - \hbar\omega, \quad \varepsilon = \varepsilon_V + E_g - \hbar\omega. \quad (12)$$

Поскольку в этом выражении $E_g > \hbar\omega$, $\varepsilon_V < 0$, в формуле (10) ε определяет энергетическое положение на хвосте валентной зоны. Поэтому из равенства (10) получим следующее выражение:

$$\frac{\partial \alpha(\hbar\omega)}{\partial \hbar\omega} = \frac{B\beta_2}{\hbar\omega(\beta_2 - \beta_1)} \exp(\beta_2(\hbar\omega - E_g)) - \frac{B}{\hbar\omega N(\varepsilon_V)} g_1(\varepsilon) \left(\frac{\beta_2}{(\beta_2 - \beta_1)} + 1 \right) - \frac{\alpha(\hbar\omega)}{\hbar\omega} \quad (13)$$

и далее

$$g_1(\varepsilon) = \frac{\hbar\omega N(\varepsilon_V) \left(\frac{B\beta_2}{\hbar\omega(\beta_2 - \beta_1)} \exp(\beta_2(\hbar\omega - E_g)) \right) - \frac{\partial \alpha(\hbar\omega)}{\partial \hbar\omega} - \frac{\alpha(\hbar\omega)}{\hbar\omega}}{B \left(\frac{\beta_2}{(\beta_2 - \beta_1)} + 1 \right)}. \quad (14)$$

В формуле (14) $\frac{\partial \alpha(\hbar\omega)}{\partial \hbar\omega} \approx \frac{\Delta \alpha(\hbar\omega)}{\Delta \hbar\omega} = \frac{\alpha(\hbar\omega_{i+1}) - \alpha(\hbar\omega_i)}{\hbar\omega_{i+1} - \hbar\omega_i}$. С использованием средних значений коэффициента экспоненциального поглощения и энергии поглощенных фото-

тонов, формулу (14) запишем в виде

$$g_1(\varepsilon_i) = \frac{(\hbar\omega_{i+1} + \hbar\omega_i) N(\varepsilon_V) \times \left(\frac{2B\beta_2}{(\hbar\omega_{i+1} + \hbar\omega_i)(\beta_2 - \beta_1)} \exp\left(\beta_2 \left(\frac{\hbar\omega_{i+1} + \hbar\omega_i}{2} - E_g \right)\right) \right)}{2B \left(\frac{\beta_2}{(\beta_2 - \beta_1)} + 1 \right)} - \frac{(\hbar\omega_{i+1} + \hbar\omega_i) N(\varepsilon_V) \left(\frac{\alpha(\hbar\omega_{i+1}) - \alpha(\hbar\omega_i)}{\hbar\omega_{i+1} - \hbar\omega_i} + \frac{\alpha(\hbar\omega_{i+1}) + \alpha(\hbar\omega_i)}{\hbar\omega_{i+1} + \hbar\omega_i} \right)}{2B \left(\frac{\beta_2}{(\beta_2 - \beta_1)} + 1 \right)}, \quad (15)$$

$$g_1(\varepsilon_i) = N(\varepsilon_V) \exp\left(-\beta_1 \left(\frac{\hbar\omega_i + \hbar\omega_{i+1}}{2} \right)\right). \quad (16)$$

Здесь $\alpha(\hbar\omega_i)$ и $\hbar\omega_i$ — соответственно коэффициент поглощения и энергия поглощенных фотонов, определенные экспериментально.

Поставляя в (15) и (16) результаты измерения спектра экспоненциального поглощения, рассчитаем распределение плотности электронных состояний в хвосте валентной зоны, рассчитанные для $a\text{-Se}_{0.5}\text{S}_{0.5}$ (рис. 4, a) и $a\text{-Se}_{0.7}\text{S}_{0.3}$ (рис. 4, b) по формулам (15) и (16). Они почти повторяют друг друга. Видно, что значения плотности электронных состояний в хвосте валентной зоны увеличиваются с увеличением содержания селена в твердом растворе $a\text{-Se}_x\text{S}_{1-x}$.

Таким образом, в настоящей работе путем сравнения экспериментальных результатов с рассчитанными по аналитическому выражению для спектра экспоненциального поглощения показана возможность определения параметров, определяющих кривизну экспоненциальных хвостов валентной зоны и зоны проводимости. С использованием формулы Кубо-Гринвуда в приближении Дэвиса-Мотта для области экспоненциального поглощения выведена новая формула, определяющая распределения плотностей электронных состояний в хвосте валентной зоны. Применяя экспериментальные результаты, полученные для спектра экспоненциального поглощения, показана возможность определения распределения плотности электронных состояний в хвосте валентной зоны. Показано, что значения распределения плотности электронных состояний в хвосте валентной зоны увеличиваются с увеличением селена в твердом растворе $a-\text{Se}_x\text{S}_{1-x}$.

Список литературы

- [1] *Taus J.* The Optical Properties of Solid / Ed. by Abeles F. Amsterdam: North-Holland, 1972. 1026 p.
- [2] *Zaynobidinov S., Ikramov R.G., Nuriddinova M.A., Zhaltalov R.M.* // Ukr. J. Phys. 2008. V. 53. N 12. P. 1177.
- [3] *Zaynobidinov S., Ikramov R.G., Nuriddinova M.A., Zhaltalov R.M.* // Ukr. J. Phys. 2008. V. 53. N 8. P. 789.
- [4] *Зайнобидинов С., Икрамов Р.Г., Жалалов Р.М.* // Журн. прикл. спектр. 2011. Т. 78. № 2. С. 243.
- [5] *Андреев А.А., Шлимак М.С.* Фотоприемники и фотопреобразователи. Сб. науч. Тр. АН СССР. ФТИ им. Иоффе, Л.: Наука, 1986. 222 с.
- [6] *Cody G.D.* // J. Non-Cryst. Solids. 1992. V. 141. P. 3.
- [7] *Зайнобидинов С., Икрамов Р.Г., Жалалов Р.М., Нуриддинова М.А.* // Опт. и спектр. 2011. Т. 110. № 5. С. 813.
- [8] *Джалилов Н.З., Дамиров Г.М.* // ФТП. 2011. Т. 45. В. 4. С. 500.
- [9] *Davis E.A., Mott N.F.* Electronic Processes in Non Crystalline Materials. Oxford: Clarendon Press, 1979. 590 p.
- [10] *Ikramov R.G., Nuriddinova M.A., Muminov X.A.* // J. Appl. Phys. Sci. International (JAPSI). 2020. V. 12. N 1. P. 36.
- [11] *Бронштейн И.Н., Семендяев К.А.* Справочник по математике для инженеров и учащихся втузов. М.: Наука, Гл. Ред. Физ. Мат. Лит. 1986. 544 с.