

**ВОЛИНСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ІМЕНІ ЛЕСІ УКРАЇНКИ**

Галян Володимир Володимирович

УДК 621.315.592

**ВПЛИВ МОДИФІКАТОРІВ (HgSe, Cu₂Se) НА ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ
СКЛОПОДІБНОГО ДИСЕЛЕНІДУ ГЕРМАНІЮ**

01.04.10 - фізика напівпровідників і діелектриків

Автореферат

дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата фізико-математичних наук

Луцьк – 2003

Дисертацією є рукопис

Робота виконана у Волинському державному університеті
імені. Лесі Українки Міністерства освіти і науки України

Науковий керівник: кандидат фізико-математичних наук, доцент

Божко Володимир Васильович,

Волинський державний університет
імені Лесі Українки (м. Луцьк)

Офіційні опоненти: доктор фізико-математичних наук, професор

Беляєв Олександр Євгенович,

Інститут фізики напівпровідників НАН
України (м. Київ), провідний науковий співробітник

доктор фізико-математичних наук, професор

Шендеровський Василь Андрійович,

Інститут фізики НАН України (м. Київ),
провідний науковий співробітник

Провідна установа : Львівський національний університет імені

Івана Франка, кафедра фізики напівпровідників

Міністерство освіти і науки України (м. Львів)

Захист відбудеться " 22 " __травня__ 2003р. о _14_ год. на засіданні спеціалізованої вченої ради К
32.051.01 у Волинському державному університеті імені Лесі Українки Міністерства освіти і науки
України за адресою: м. Луцьк, вул. Потапова, 9, ауд. №101.

З дисертацією можна ознайомитися у бібліотеці Волинського державного університету імені
Лесі Українки (м.Луцьк, вул. Винниченка, 30).

Автореферат розісланий " 17 " __квітня__ 2003р.

Вчений секретар спеціалізованої вченої ради _____Доскоч В.П.

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. У середині минулого століття головний інтерес науковців та інженерів, які займаються фізикою напівпровідників, становили монокристалічні матеріали високої чистоти. Дослідження їх фізичних властивостей представляло значний інтерес як із наукової, так і з практичної точок зору. Але вже в той час учені вели пошук нових матеріалів, які могли б задовольнити все зростаючі потреби електронної промисловості. До таких матеріалів можна віднести аморфні та склоподібні напівпровідники, відкриті Б.Т. Коломійцем і Н.А. Горюновою в 1956 р. Вони є неупорядкованими нерівноважними системами. Невпорядкованість структури полегшує можливість фазових переходів під дією різних видів збудження. У теперішній час у фундаментальних дослідженнях та прикладних розробках в галузі фізики твердого тіла, напівпровідників і діелектриків спостерігається перехід від класичних одно- і двокомпонентних кристалічних матеріалів типу германію, кремнію, арсеніду галію і приладів на їх основі до багатокомпонентних складних кристалів і аморфних матеріалів. У таких матеріалах зростає роль розмірних і квантоворозмірних ефектів, які визначають не тільки фундаментальні термодинамічні властивості, але й електричні, оптичні характеристики тонких шарів, багат шарових гетероструктур.

Використання аморфних матеріалів знімає ряд технологічних труднощів створення множинних гетеропереходів і надструктур, спрощуючи розробку оптичних датчиків, фоточутливих бістабільних елементів, наприклад, на основі найбільш відомого в цьому плані аморфного гідрогенізованого кремнію. Звичайно, при цьому ускладнюються завдання теоретичного моделювання й умови спостереження специфічних квантоворозмірних ефектів, але відкриваються набагато ширші, ніж у кристалічних матеріалах, можливості комбінації в наноструктурах різних матеріалів і ефективного керування їх властивостями.

Сказане в повною мірою відноситься і до халькогенідних склоподібних напівпровідників, які мають ряд особливих властивостей в класі високоомних фоточутливих напівпровідників і оптичних матеріалів (наприклад, ефекти електричної і оптичної пам'яті, специфіка перенесення зарядів, широкі межі зміни області прозорості і показника заломлення). Механізми фотоіндукованих змін структури, енергетичного спектру та оптичних властивостей халькогенідного скла на сьогоднішній день достатньо повно так і не з'ясовані, навіть з урахуванням специфіки локальної шарувато-ланцюжкової структури, що є природним обмеженням будови на відстанях, більших міжатомних, і можливостей переходу локального впорядкованого метастабільного стану в макровпорядковану структуру. Накладання штучних обмежень на будову скла у вигляді модуляції складу, введення гетерограниць на відстанях середнього порядку і вище, до десятків нанометрів, може привести до не менш суттєвих змін характеру структурних перетворень і властивостей матеріалу, ніж проста зміна співвідношення

компонентів при рівномірному їх розподілі в об'ємі. Крім фундаментального наукового інтересу в плані формування властивостей штучних або індукованих зовнішньою дією періодичних структур, вони багатообіцяючі як середовища з лінійними і нелінійними характеристиками, з чутливістю і запам'ятовуванням зовнішніх впливів.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами й темами. В дисертації узагальнено результати робіт, виконаних на протягом 1997–2003 років на кафедрі фізики твердого тіла Волинського державного університету у відповідності з плановими завданнями:

1. Фізико-хімічні основи матеріалознавства метастабільних фаз, ефективних і радіаційно стійких оптоелектронних, нелінійних та інших напівпровідникових матеріалів на основі багато-компонентних систем (номер державної реєстрації 0198U038208). (1998-1999 pp.).
2. Гетерогенні рівноваги складних халькогенідних систем; синтез, технологія монокристалів, стекол, композитів і їх властивості (номер державної реєстрації 0100U000241). (2000-2002 pp.).
3. Нові тетрарні халькогенідні речовини: синтез, фазові рівноваги, технологія монокристалів, властивості та застосування (номер державної реєстрації 0103U000274). (2003-2005 pp.).

Мета роботи полягає у дослідженні впливу модифікаторів HgSe та Cu₂Se на структуру, оптичні та електрофізичні властивості склоподібного GeSe₂. Для реалізації поставленої мети необхідно було розв'язати такі експериментальні завдання:

1. Провести рентгеноструктурні дослідження склоподібних сплавів системи HgSe_(x)–GeSe_{2(100-x)} при $x = 0, 20, 30, 42, 44, 48, 50, 52, 54$.
2. Провести дослідження оптичних спектрів поглинання скла системи HgSe–GeSe₂ в області власного поглинання та визначити характеристичні параметри правила Урбаха.
3. Вивчити залежність положення краю оптичного поглинання від температури.
4. Дослідити електропровідність на постійному струмі сплавів системи HgSe_(x)–GeSe_{2(100-x)} в інтервалі температур 290–450 К, оцінити ширину області локалізованих станів.
5. Дослідити, як вплине на величину електропровідності, фотопровідності, ширину енергетичної щілини одночасна модифікація диселеніду германію селенідом меркурію і купруму.

Наукова новизна одержаних результатів визначається сукупністю результатів, сформульованих у висновках до дисертації і наведених у заключній частині автореферату. Основними із них є:

1. Вперше розраховано структурний фактор сплавів системи HgSe–GeSe₂ на основі кривих розсіювання рентгенівських променів та визначено найбільш ймовірні міжатомні віддалі r_1, r_2 .

2. Показано, що значення площ під першим максимумом функції радіального розподілу атомної густини найкраще задовольняє експериментальні дані на базі моделі хімічної сполуки GeSe_2 .
3. Показано, що при компонентному складі, який перевищує 50 мол.% HgSe , формується мікронеоднорідна структура, елементами якої є аморфні і кристалічні фази.
4. Встановлено, що при збільшенні вмісту модифікаторів HgSe та Cu_2Se спостерігається зміщення краю поглинання в область низьких енергій і змінюється нахил експоненційних хвостів.
5. При переході від скла з малим вмістом HgSe до сплавів, де HgSe перевищує 42 мол.%, відбувається зміна знаку з “–” на “+” температурного коефіцієнта β зміни ширини енергетичної щілини.
6. Вперше встановлено, що висока розмитість краю оптичного поглинання обумовлена одночасним випаданням структурних одиниць: GeSe_2 і Hg_2GeSe_4 для системи $\text{HgSe}-\text{GeSe}_2$ та Hg_2GeSe_4 і $\text{Cu}_2\text{HgGeSe}_4$ для системи $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{HgSe}-\text{GeSe}_2$.
7. Зафіксовано явище реверсивного оптичного затемнення сплавів під дією температури.
8. Встановлено, що стекла з компонентним складом $\text{HgSe}_{(0-40)}$ характеризуються однією прямою, а зразки з великим вмістом HgSe ((42–50) мол% – двома прямими, залежності $\ln\sigma(1000/T)$, визначено термічні енергії активації провідностей.
9. У сплавах із вмістом $\text{HgSe}_{(52,54)}$ виявлено набагато вищу провідність ($10^{-4}\div 10^{-5} \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$) порівняно із зразками з меншим вмістом модифікатора та низьку чутливість до температурних змін, високу електропровідність сплавів $\text{HgSe}_{(52,54)}$ пояснено зміною механізму від провідності по склоутворюючій матриці до провідності по кристалічних включеннях.

Практичне значення. У сплавах системи $\text{HgSe}-\text{GeSe}_2$ виявлено явище оптичного затемнення, що є перспективним для створення на їх основі приладів для оптичного запису інформації (з високою густиною запису та роздільною здатністю). Фотопровідність сплавів $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{HgSe}-\text{GeSe}_2$ може бути використана для виготовлення на їх основі фотоприймачів. Дослідження спектрів поглинання склоподібних сплавів може стати одним із додаткових методів для уточнення діаграм стану складних фізико-хімічних систем.

Особистий внесок здобувача. Авторів дисертації належать усі дослідження і оформлення результатів експериментів, пов’язаних із вимірюванням оптичних, електричних, фотоелектричних параметрів досліджуваного матеріалу, обробкою результатів структурних досліджень, розрахунком моделі, що найкраще задовольняє експериментальні дані структурних досліджень, встановленням особливостей спектрального розподілу коефіцієнта поглинання в області власного поглинання, визначення механізмів електропровідності сплавів $\text{HgSe}-\text{GeSe}_2$ та $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{HgSe}-\text{GeSe}_2$. Дисертант

брав активну участь в обговоренні експериментальних результатів та створенні моделей фізичних процесів. Зразки були одержані у Волинському державному університеті імені Лесі Українки за участю Олексеюка І.Д., Парасюка О.В., Марчука О.В., Петрусь І.І. Божко В.В. здійснював загальне керівництво роботою.

Апробація роботи. Матеріали дисертаційної роботи викладена в доповідях на міжнародних конференціях: VI Ukrainian-Polish and II East-European Meeting on Ferroelectrics Physics (UPEMFP' 2002), Uzhgorod-Synjak, Ukraine, 2002; Internation Workshop "Physics and Technology of Nanostructured, Multicomponent Materials", Uzhgorod, 1998; Всеукраїнській науковій конференції "Релаксаційно-, нелінійно- та акустооптичні процеси; матеріали: вирощування й оптичні властивості", Луцьк, Волинськ. держ. ун-т. імені Лесі Українки, 1999; Всеукраїнській конференції "Актуальні проблеми фізико-хімії гетерогенних полімерних і дисперсних систем", Рівне, 1997, а також обговорено на наукових конференціях професорсько-викладацького складу фізичного факультету Волинського державного університету (ВДУ), регіональному семінарі кафедр фізики твердого тіла ВДУ та кафедри фізики Луцького державного технічного університету.

Публікації. За темою дисертації опубліковано 11 наукових праць, в тому числі 6 наукових статей у фахових журналах.

Структура і обсяг дисертації. Дисертаційна робота складається зі вступу, чотирьох розділів, висновків та списку цитованої літератури, що містить 170 найменувань робіт. Роботу викладено на 138 сторінках машинописного тексту, який містить 37 рисунків та 7 таблиць.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ ДИСЕРТАЦІЇ

У **вступі** обґрунтовано актуальність теми дисертаційної роботи, сформульовано мету та завдання досліджень, відзначено наукову новизну і практичне значення отриманих результатів. Подано відомості про апробацію роботи, публікації, особистий внесок дисертанта, обсяг та структуру дисертації.

У **першому розділі** проведено огляд літературних джерел, присвячених проблемі вивчення складних систем халькогенідних склоподібних напівпровідників. Особливу увагу приділено дифракційним методам дослідження структури аморфних матеріалів. Розглянуто основні структурні параметри склоподібного диселеніду та дисульфиду германію та зіставлено з відповідними кристалічними аналогами. Основними структурними одиницями в склі GeSe_2 , за даними ІЧ-спектроскопії, є тетраедри $\text{GeSe}_{4/2}$ [1].

У літературному огляді подано моделі енергетичних зон, що необхідні для розуміння основних закономірностей фізичних властивостей склоподібних сплавів. Зроблено аналіз результатів, які стосуються оптичного поглинання халькогенідного скла біля краю фундаментального поглинання. Представлено дослідження електрофізичних характеристик для склоподібних сплавів із різним компонентним складом.

Другий розділ розкриває технологію синтезу скла при жорстких умовах гартування (більше 100° за секунду), що дозволило значно розширити область склоутворення сплавів. Завдяки цій технології вдалося ввести 54 мол.% $HgSe$ та 7 мол.% Cu_2Se . Подано методику рентгеноструктурних досліджень і аналіз технічних характеристик дифрактометра ДРОН-3.

Описано установки для дослідження оптичного поглинання, спектрів фотопровідності, температурних залежностей електропровідності, подано їх блок-схеми. Наведено оптимальні геометричні розміри і форми зразків.

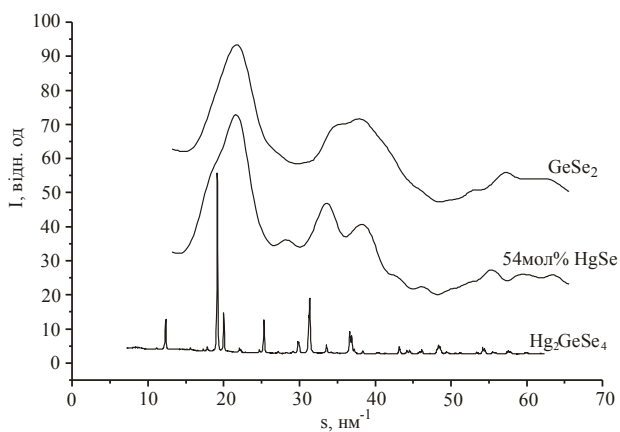


Рис. 1. Порівняння дифрактограм склоподібних сплавів системи $HgSe-GeSe_2$ та кристалічної сполуки Hg_2GeSe_4

Третій розділ присвячено вивченню впливу селеніду ртуті на структуру та фізичні властивості диселеніду германію. Основним критерієм достовірності при вивченні структури скла є дифракційні методи. Нами проведено дослідження сплавів $HgSe-GeSe_2$ методом рентгенівської дифракції у вакуумі на дифрактометрі ДРОН-3,0. На основі кривих розсіювання рентгенівських променів розраховувався структурний фактор склоподібних

сплавів системи $HgSe-GeSe_2$. Положення першого максимуму структурного фактора свідчить про стабільність структурного стану $GeSe_2$ в досить значному концентраційному інтервалі. Надто чутливим є профіль другого максимуму. При великому вмісті модифікатора $HgSe_{(48)}$ відбувається роздвоєння другого максимуму, тобто відбуваються структурні зміни в межах другої координаційної сфери. Найбільших змін зазнає структурний фактор у зразку, де вдалося ввести максимальну кількість модифікатора – $HgSe_{(54)}$. У цьому зразку відбуваються зміни ближнього порядку в межах першої координаційної сфери (асиметрія першого максимуму). Щоб з'ясувати природу таких змін, порівняно рентгенограми склоподібного диселеніду германію із сплавом, що містить максимальну кількість модифікатора ($HgSe_{(54)}$) та потрійної кристалічної сполуки – Hg_2GeSe_4 [2] (рис. 1). Найбільш інтенсивні рефлекси від кристалічної сполуки Hg_2GeSe_4 узгоджуються з положенням додаткових піків на кривих розсіювання і напливах. Зокрема, з лівої

сторони головного максимуму спостерігається наплив, положення якого відповідає найбільш інтенсивній лінії кристалу. Припускаємо, що такі структурні формування існують у кристалічній формі і дисперговані в аморфній матриці сплаву.

Щоб оцінити розмірність включень, які присутні в сплаві $HgSe_{(54)}$, ми розбили перший максимум на гаусові криві і визначили півширину гаусіана, що обумовлений найбільш інтенсивною лінією рентгенограми кристала Hg_2GeSe_4 . Тоді можемо визначити середнє значення розмірів кристалічних включень [3]:

$$D = \frac{\lambda}{\beta \cdot \cos \Theta} \quad (1)$$

де D – розмір кристаліту; λ – довжина хвилі рентгенівських променів;

β – півширина дифракційної лінії; Θ – кут розсіювання.

За розрахованими даними $D = 4,8$ нм.

Структурні фактори використовувалися для розрахунку функцій радіального розподілу атомної густини. З цих функцій нами визначались найбільш ймовірні міжатомні віддалі r_1 , r_2 за положенням максимумів та координаційні числа (A_1) за площами під першим максимумом функцій (табл. 1). Як бачимо, вміст $HgSe$ більше 40 мол% приводить до значного росту міжатомних відстаней r_1 та r_2 . Це обумовлено розрихленням модифікатором склоутворюючої матриці скла.

Віддалі r_1 , r_2 використовувалися для розрахунку кутів α між валентними зв'язками атомів германію та відношення r_2/r_1 (табл. 1). Кути α та відношення r_2/r_1 в склі $HgSe_{(0-42)}$ не зазнають істотних змін, знаходячись на рівні 105° та 1,6 відповідно. Відомо [4], що для скла $GeSe_2$ $\alpha=105^\circ$, $r_2/r_1=1,58$.

Отже, в склоподібних сплавах $HgSe_{(0-42)}$ існує структурна близькість із “чистим” диселенідом германію. Максимального значення 1,77 цей параметр набуває в сплаві $HgSe_{(48)}$. Тобто відношення r_2/r_1 наближається до того, що є в металах – $1,85 \pm 2$. При подальшому збільшенні вмісту $HgSe$ починаються аномалії, які, як і на графіках структурного фактору, при переході через еквімолярний склад

Таблиця 1.

Структурні параметри.

Мол. % $HgSe$	r_1 нм	r_2 нм	r_2/r_1	$\square$ градус и	$\square r$ нм	A_1

0	0,225	0,36	1,6	106	0,61	2,53
20	0,224	0,354	1,57	104	0,62	2,38
30	0,221	0,354	1,6	106	0,59	2,43
42	0,228	0,365	1,6	106	0,7	2,53
44	0,224	0,385	1,71	118	0,68	2,23
48	0,227	0,403	1,77	125	0,74	2,51
50	0,231	0,391	1,69	115	0,75	2,59
52	0,235	0,401	1,71	117	0,74	2,71
54	0,231	0,394	1,71	117	0,68	2,63

підтверджують наявність структурних перетворень.

Значення площ (A_1) під першим максимумом функції радіального розподілу атомної густини (табл. 1) порівнювалися з модельними значеннями, отриманими для моделей середньостатистичної, квазіевтектичної, складної евтектики. Зіставлення результатів модельних розрахунків площ під основним максимумом функції радіального розподілу атомів і відповідних експериментальних даних вказує на неспроможність цих моделей для опису структури. Найкраще задовольняє експериментальні дані модель на базі хімічної сполуки $GeSe_2$.

Нами проведено дослідження оптичного поглинання сплавів при 290 і 77 К в енергетичному діапазоні 0,5–2,5 еВ. Край оптичного поглинання (КОП) зразків характеризується експоненційною залежністю (2) (правило Урбаха) і зміщується в область низьких енергій при збільшенні $HgSe$.

$$\alpha(h\nu, T, X) = \alpha_0 \exp \frac{(h\nu - E_g(T))}{E_0(T, X)} \quad (2)$$

α_0 – стала; $h\nu$ – енергія фотонів; $E_g(T)$ – температурна функція ширини оптичної щілини; $E_0(T, X)$ – функція, що представляє вклад статичної та динамічної неупорядкованості.

КОП для більшості сплавів описується “склоподібною” модифікацією правила Урбаха, оскільки в цих зразках E_0 не залежить від температури. Сплав, що знаходиться біля межі області склоутворення ($HgSe_{(54)}$), характеризується “кристалічною” модифікацією правила Урбаха ($E_0 \sim T$). Це узгоджується з рентгеноструктурними дослідженнями цього зразка, де виявлено кристалічні мікронеоднорідності.

Зразок із вмістом $HgSe_{(42)}$ характеризується найбільшою пологістю прямої, що апроксимує край поглинання, відповідно, одержано високі значення E_0 . Це обумовлено тим, що сплав, згідно з діаграмою стану [5], потрапляє на подвійну евтектичну точку, де одночасно формуються структурні одиниці $GeSe_2$ та Hg_2GeSe_4 . В доевтектичних сплавах E_0 не зазнає істотних змін, але в заевтектичних сплавах розмитість експоненційних хвостів зменшується і, відповідно, зменшується E_0 .

За даними спектрального розподілу $\alpha(h\nu)$ визначено ширину енергетичної щілини E_g (коли $\alpha=100 \text{ см}^{-1}$). В зразку $HgSe_{(42)}$ зафіксовано різке зменшення E_g . Також в роботі досліджено температурну залежність КОП і визначено температурний коефіцієнт $\beta=d(h\nu)/dT$. Виявилось, що в стеклах з малим вмістом модифікатора ($HgSe_{(0-40)}$) β від'ємне, але при переході через подвійну евтектичну точку β змінює знак на додатній. Такі зміни оптичних параметрів узгоджуються із змінами порядку формування структурних одиниць. Згідно з діаграмою стану [5], в доевтектичних сплавах первинно випадають структурні одиниці $GeSe_2$ і вторинно Hg_2GeSe_4 , в заевтектичних сплавах відбувається зміна порядку випадання структурних одиниць.

У зразках зі вмістом модифікатора $HgSe_{(42-54)}$ зафіксовано явище реверсивного оптичного затемнення. При нагрівання зразків вище 80°C КОП зміщувався в низькоенергетичному напрямку, після витримки 3-4 доби, без зовнішніх впливів, повертався у вихідне положення. Таке явище представлено з допомогою конфігураційної моделі, згідно з якою структурна одиниця може знаходитись в основному та в метастабільному стані.

У сплавах системи $HgSe_{(x)}-GeSe_{2(100-x)}$ в інтервалі температур $290-450 \text{ K}$ досліджено температурну залежність електропровідності на постійному струмі. Експеримент показав, що електропровідність сплавів з малим вмістом $HgSe$ при кімнатній температурі знаходиться в межах $(3,8-37,2) \cdot 10^{-12} \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$. В зразках із компонентним складом $HgSe_{(42-50)}$ в цих же умовах електропровідність досягала $(1,54-6,3) \cdot 10^{-9} \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$. Із функціональних залежностей $\ln\sigma$ від $1000/T$ визначено енергії активації провідностей. Екстраполюючи $\sigma(T)$ до границі $T \rightarrow \infty$ ($1000/T \rightarrow 0$), визначено параметр σ_0 . Стекла з компонентним складом $HgSe_{(0-40)}$ характеризуються однією прямою залежності $\sigma(T)$, коли вісь ординат подана у напівлогарифмічному масштабі. Порівнявши $\sigma_{0\text{локал}}$ ($7-17 \cdot 10^{-2} \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$) та енергії активації провідностей з оптичними вимірюваннями сплавів $HgSe_{(0-40)}$, вважаємо, що провідність є стрибковою по локалізованих станах у хвостах енергетичних зон:

$$\sigma_{\text{локал}} = \sigma_{0\text{локал}} \exp \left[- \left(\frac{E_A - E_F + W}{kT} \right) \right] \quad (3)$$

$E_A - E_F + W$ визначає енергію активації носіїв з рівня Фермі у хвіст локалізованих станів з урахуванням енергії стрибка W між локалізованими станами.

Інша ситуація із зразками з великим вмістом модифікатора $HgSe$ ($(42-50) \text{ мол.}\%$). Графіки для відповідних сплавів зображено двома прямими, що характеризують функцію $\sigma(1000/T)$ в напівлогарифмічному масштабі. Низькотемпературна ділянка представляє, як і при малих вмістах модифікуючої добавки, провідність по локалізованих станах у хвостах енергетичних зон. Подвійне значення енергії активації $E_C - E_F$ в сплаві $HgSe_{(42)}$ у високотемпературній ділянці провідності добре

узгоджується з оптичною енергією іонізації E_g (табл. 2). Тоді загальна провідність для цього сплаву складатиметься з двох доданків:

$$\sigma = \sigma_{0\text{локал}} \exp\left[-\left(\frac{E_A - E_F + W}{kT}\right)\right] + \sigma_{0C} \exp\left[-\left(\frac{E_C - E_F}{kT}\right)\right] \quad (4)$$

де $E_C - E_F$ енергія активації носіїв з рівня Фермі до порогу рухливості.

Отже, в зразку $HgSe_{(42)}$ електропровідність описується двома механізмами: стрибковою провідністю в хвості локалізованих станів та провідністю по нелокалізованих станах біля краю порогу рухливості.

У зразках із вмістом модифікатора $HgSe_{(44-50)}$ відбувається зміни: від механізму провідності по локалізованих станах до провідності по нелокалізованих станах з енергією активацією E_{GT} , яка перевищує ширину енергетичної щілини.

Таблиця 2.

Параметри електропровідності сплавів $HgSe_{(42-50)}$

Мол% HgSe	42	44	46	48	50
E_g , eV	1,12	0,96	0,91	0,82	0,79
E_{GT} , eV	—	0,97	0,91	0,83	0,81
$E_C - E_F$, eV	0,57	—	—	—	—
$E_A - E_F + W$, eV	0,41	0,34	0,38	0,36	0,41
$E_C - E_A$, eV	0,19	0,17	0,11	0,08	0,03
σ_0 $\times 10^3 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$	—	360	358	6,6	3,1
$\sigma_{0\text{ локал}}$ $\times 10^{-2} \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$	1,1	0,15	1,8	0,2	2,6
σ (290K) $\times 10^{-9} \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$	1,54	3,24	6,3	2,26	2,37

За результатами експерименту оцінено ширину області локалізованих станів у склоподібних сплавах. $E_C - E_A$. Як видно з табл. 2, при збільшенні вмісту модифікатора $HgSe_{(42-50)}$ відбувається зменшення ширини області локалізованих станів. Це узгоджується з оптичними дослідженнями, де виявлено зменшення ширини хвостів Урбаха. Отже, характер спаду експоненційного краю поглинання узгоджується з характером спаду локалізованих станів, що підтверджує теоретичні розрахунки та гіпотезу, які подані в роботах [6,7].

В зразках $HgSe_{(52,54)}$ електропровідність різко зростає до $10^{-4} \div 10^{-5} \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ та слабо змінюється з температурою. Зростання електропровідності на чотири, п'ять порядків порівняно з еквімолярним

складом пояснено на основі зміни механізму провідності. Припускаємо, що в склоподібних сплавах відбувається перехід від провідності по склоутворюючій матриці до провідності по кристалічних включеннях. Це підтверджується рентгеноструктурними дослідженнями, де трансформація максимумів структурного фактора в зразках, що лежать близько до межі області склоутворення, пояснюється виникненням кристалічних мікронеоднорідностей.

Четвертий розділ присвячено вивченню впливу модифікаторів $HgSe$ та Cu_2Se на оптичні та електрофізичні властивості диселеніду германію. Нами одержано ряд сплавів $Cu_2Se_{(x)}-HgSe_{(23)}-GeSe_{2(100-x)}$ ($x=0, 2, 4, 6$) в склоподібному стані. Зразок $Cu_2Se_{(8)}-HgSe_{(23)}-GeSe_{2(69)}$ за даними рентгено-фазового аналізу (РФА) містить кристалічні включення. Для цих зразків досліджено край власного поглинання і визначено оптичну енергію іонізації E_g (при $\alpha=100\text{см}^{-1}$). Край власного поглинання сплавів характеризується експоненційною залежністю, тобто описується правилом Урбаха (2). При збільшенні Cu_2Se зменшується оптична енергія іонізації, змінюється також нахил експоненційних хвостів (крутизна). Найбільша розмитість краю поглинання виявлена в сплаві із вмістом модифікуючої добавки 4 мол% Cu_2Se . Цей зразок, згідно з [8,9], потрапляє на промінь кристалізації, який з'єднує $GeSe_2$ з потрійної евтектичною точкою (Е), де одночасно випадають структурні одиниці Hg_2GeSe_4 та $Cu_2HgGeSe_4$, що і пояснює високу розмитість експоненційного краю поглинання.

У сплавах $Cu_2Se_{(x)}-HgSe_{(23)}-GeSe_{2(100-x)}$ проведено дослідження температурної залежності електропровідності $\sigma(T)$. Експеримент здійснювався при температурах вище кімнатних до 450 К. Дослідження показали, що електропровідність експоненційно росте при збільшенні температури і представлена однією експонентою на всьому температурному інтервалі. Електропровідність знаходиться в межах $10^{-12}-8\cdot 10^{-10}\text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ при кімнатній температурі і зростає при збільшенні вмісту модифікатора Cu_2Se .

Низькі значення передекспоненційного множника ($\sim 10^{-2}\text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$) в зразку $HgSe_{(23)}-GeSe_{2(77)}$ свідчать, що провідність є стрибковою і здійснюється по локалізованих станах (3). При введенні $Cu_2Se_{(2-8)}$ електропровідність зростає більш як на порядок порівняно із зразком, що не містить цього модифікатора. Високе значення $\sigma_0 \sim 10^4\text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ та порівняння енергії оптичної іонізації з термічною енергією активації відповідних сплавів свідчить, що провідність склоподібних сплавів $Cu_2Se_{(2-8)}-HgSe_{(23)}-GeSe_{2(75-69)}$ здійснюється по нелокалізованих станах.

У сплавах системи $Cu_2Se_{(x)}-HgSe_{(23)}-GeSe_{2(100-x)}$ досліджено спектри фотопровідності при 290 К. В зразку $HgSe_{(23)}-GeSe_{2(77)}$ фотопровідність, як і у всіх сплавах системи $HgSe-GeSe_2$, проявляється дуже слабо. Виявилося, що фотопровідність суттєво зростає, коли ввести $Cu_2Se_{(2)}$, і збільшується при збільшенні вмісту цього модифікатора. Якщо в зразку $Cu_2Se_{(2)}-HgSe_{(23)}-GeSe_{2(75)}$ фотопровідність зростає на порядок, коли освітлювати монохроматичним світлом в області високої

фоточутливості, то в сплавах $Cu_2Se_{(6,8)}-HgSe_{(23)}-GeSe_{2(71,69)}$ майже на три порядки. В зразку $Cu_2Se_{(4)}-HgSe_{(23)}-GeSe_{2(73)}$ фотопровідність є дуже слабкою, тому спектральний розподіл дослідити неможливо. Причиною цього є висока неупорядкованість склоутворюючої сітки сплаву з таким компонентним складом. Про це свідчить розмитість краю поглинання і, відповідно, високе значення E_0 . Одночасне випадання структурних одиниць Hg_2GeSe_4 та $Cu_2HgGeSe_4$ дає високу концентрацію дефектів, створених із фрагментів цих поліедрів. Це впливає на транспортні властивості носіїв заряду і зменшує їх вклад у фотопровідність.

Висновки

1. Структурний фактор сплавів системи $HgSe-GeSe_2$ та визначені структурні параметри не зазнають істотних змін при вмісті селеніду ртуті менше 42 мол%, а коли вміст модифікатора перевищує молярний вміст диселеніду германію, відбуваються значні трансформаційні зміни структури в межах другої координаційної сфери ($HgSe_{(52)}$), в зразку, де введено максимальну кількість модифікатора $HgSe_{(54)}$, – в першій координаційній сфері.
2. Висунуто гіпотезу, що структурні зміни в сплавах із вмістом $HgSe_{(52,54)}$ пов'язані з виникненням кристалічних мікронеоднорідностей, середні розміри яких, за оціночними даними, становлять близько 5 нм.
3. Спектральні розподіли коефіцієнта поглинання сплавів в області власного поглинання описуються “склоподібною” модифікацією правила Урбаха, за винятком зразка ($HgSe_{(54)}$), що знаходиться біля межі області склоутворення і описується “кристалічною” модифікацією цього правила.
4. Оптичні параметри, визначені зі спектрів поглинання, зазнають істотних змін в заевтектичних сплавах ($HgSe > 42$ мол.%): оптична енергія іонізації E_g , статична неупорядкованість E_0 зменшуються при збільшенні вмісту селеніду ртуті.
5. При переході від сплавів з малим вмістом ртуті ($HgSe_{(0-42)}$) до сплавів з великим вмістом цієї компоненти міняє знак з “–” на “+” температурний коефіцієнт β зміни ширини енергетичної щілини.
6. Розмитість краю фундаментального поглинання в сплаві $HgSe_{(42)}-GeSe_{2(58)}$ обумовлено одночасним випаданням структурних одиниць $GeSe_2$ та Hg_2GeSe_4 , а в зразку $Cu_2Se_{(4)}-HgSe_{(23)}-GeSe_{2(73)}$ – одночасним випаданням структурних одиниць Hg_2GeSe_4 та $Cu_2HgGeSe_4$.
7. Провідність зразків $HgSe_{(0-40)}$ є стрибковою по локалізованих станах у хвостах енергетичних зон, в зразку $HgSe_{(42)}$ електропровідність описується двома механізмами: стрибковою провідністю по локалізованих станах та провідністю по нелокалізованих станах біля краю порогу рухливості, а в сплавах $HgSe_{(44-50)}$ зафіксовано стрибкову провідність по

- локалізованих станах та провідність по нелокалізованих станах з енергією активації, що відповідає енергії оптичної іонізації.
8. У сплавах із вмістом модифікуючої добавки $HgSe_{(52,54)}$ виявлено набагато вищу провідність ($10^{-4} \div 10^{-5} \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$) порівняно із зразками з меншим вмістом модифікатора та низьку чутливість до температурних змін; передбачається, що висока електропровідність сплавів $HgSe_{(52,54)}$ обумовлена зміною механізму від провідності по склоутворюючій матриці до провідності по кристалічних включеннях.
 9. При модифікуванні $Cu_2Se_{(0-8)}$ системи $HgSe-GeSe_2$ відбуваються такі зміни фізичних властивостей: край фундаментального поглинання зміщується в низькоенергетичному напрямку, визначена оптична енергія іонізації E_g зменшується (2,03-0,8 eВ); зростає електропровідність σ ($4,2 \cdot 10^{-12} - 7,7 \cdot 10^{-10} \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$) в склоподібних сплавах, що не містять кристалічних включень; модифікатор, до складу якого входить купрум, викликає фотопровідність в енергетичному діапазоні 2,1–3 eВ.
 10. В зразку $HgSe_{(23)}-GeSe_{2(77)}$ при 290–450 К електропровідність здійснюється по локалізованих станах у хвостах енергетичних зон, у сплавах цієї системи, модифікованих $Cu_2Se_{(2-8)}$, провідність здійснюється по нелокалізованих станах.

СПИСОК ДРУКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Halyan V.V., Bozhko V.V. Relaxation and thermoinduced processes in glassy $HgSe_{(x)}-GeSe_{2(1-x)}$ alloys // Sem. phys, quantelect. and optoelect. - 2003. - Vol.6, №1. - P. 40-42.
2. Bozhko V., Halyan V., Parasyuk O. Urbach's edge of glassy $HgSe - GeSe_2$ alloys: static disorder and temperature dependence of optical absorption // Sem. phys, quantelect. and optoelect. - 2002. - Vol.5, №2, - P. 163-169.
3. Olekseuk I.D., Bozhko V.V., Parasyuk O.V., Galyan (Halyan) V. V., Petrus' I.I. Physico-chemical and physical properties of glasses of the $HgSe-GeSe_2$ system // Functional Materials. - 1999. - Vol.6, № 3. - P. 1-4.
4. Olekseuk I.D., Parasyuk O.V., Bozhko V.V., Petrus' I.I., Galyan (Halyan) V.V. Formation and properties of the quasi-ternary $Zn (Cd, Hg) Se-Ga_2Se_3-SnSe_2$ system glasses // Functional Materials. - 1999. - Vol.6, №3. - P. 474 - 477.
5. Олексюк І.Д., Марчук О.В., Парасюк О.В., Божко В.В., Галян В.В. Фізико-хімічні та фізичні властивості стекол системи $Cu_2Se-HgSe-GeSe_2$ // Фіз. і хім. твер. тіла. - 2001. - Т.2, №1. - С. 69 - 76.

6. Божко В.В., Галян В.В., Марчук О.В. Особливості оптичного поглинання сплавів $\text{Cu}_2\text{Se-HgSe-GeSe}_2$ // Наук. вісник ВДУ. Фізичні науки.– Луцьк: Волин. держ. ун-т ім. Лесі Українки. - 2001. - №7. - С. 30-37.
7. Halyan V.V., Parasyuk O.V., Bozhko V.V. Relaxation and thermoinduced processes in glassy alloys $\text{HgSe}_{(x)}\text{-GeSe}_{2(1-x)}$ // VI Ukrainian-Polish and II East-European Meeting on Ferroelectrics Physics (UPEMFP' 2002). Uzhgorod-Synjak, Ukraine 2002. - P. 125.
8. Божко В.В., Галян В.В., Олексеюк І.Д., Парасюк О.В., Петрусь І.І. Особливості краю поглинання і фотопровідність стекол системи HgSe-GeSe_2 // Тези доповідей наук. конфер. “Релаксаційно-, нелінійно- та акустооптичні процеси; матеріали: вирощування й оптичні властивості”. - Луцьк: Волинськ. Держ. Ун-т. імені Лесі Українки. - 1999. - С. 10-11.
9. Олексеюк І.Д., Парасюк О.В., Божко В.В., Галян В.В., Петрусь І.І. Склоутворення в системах $\text{Zn(Cd,Hg)Se-Ga}_2\text{Se}_3\text{-GeSe}_2$ // Всеукраїнська конференція “Актуальні проблеми фізико-хімії гетерогенних полімерних і дисперсних систем”. - Фізика конденсованих високомолекулярних систем. Наукові записки Рівненського педінституту. - Рівне. - 1997. - Вип.3. - С.148-152.
10. Olekseyuk I.D., Parasyuk O.V., Bozhko V.V., Petrus` I.I., Galyan V.V., Glassformation and Properties of Glasses of the Quasi-ternary $\text{HgSe-Ga}_2\text{Se}_3\text{-SnSe}_2$ System // Internation Workshop “Physics and Technology of Nanostructured, Multicomponent Materials”. - Uzhgorod. - 1998. - P.74.
11. Olekseyuk I.D., Bozhko V.V., Parasyuk O.V., Galyan V.V., Petrus` I.I., Physicochemical and physical properties of glasses of the HgSe-GeSe_2 system // Internation Workshop “Physics and Technology of Nanostructured, Multicomponent Materials”. - Uzhgorod.- 1998.- P. 75.

СПИСОК ЦИТОВАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Ворошилов Ю., Мотря С., Семрад Е. Физико-химическое исследование системы Hg - Ge-Se . Укр. хим. журн. - 1994. - Т.60, №2. - С. 128-132.
2. Parasyuk O.V., Gulay L.D., Romanyuk Ya.E., Olekseyuk I.D., Piskach L.V. The $\text{Ag}_2\text{Se-HgSe-GeSe}_2$ system and crystal structures of the compounds // J. Alloys. Comp. - 2003. - V.351/1-2. - P.135-144.
3. Вайнштейн Б.К. Симметрия кристаллов. Методы структурной кристаллографии. - М. Наука - 1979. - 384с.
4. Полтавцев Ю.Г. Структура полупроводниковых сплавов.– М. Металлургия. - 1984. - 176с.
5. Мотря С. Ф., Ворошилов Ю. В., Поторий М. В., Семрад Е.Е. Фазовые равновесия в системах $\text{Ge (Sn)Se}_2\text{-HgSe}$ // Укр. хим. журн. - 1986. - Т.52, №8. - С. 807-809.
6. Abe S. Interband absorption spectra of disordered semiconductors in the coherent potential approximation // J. Phys. Soc. Japan. - 1980. - Vol.49. – Suppl.A, P. 1179-1182.

7. Abe S., Toyozawa Yu. Interband absorption of disordered semiconductors in the coherent potential approximation // J. Phys. Soc. Japan.– 1981.– Vol.50, №7. – P. 2185-2194.
8. Олексеюк І.Д. Бінарні і тернарні напівпровідникові фази в системах $\text{Me}-\text{B}^{\text{V}}-\text{C}^{\text{VI}}(\text{D}^{\text{VII}})$ – Луцьк: Вежа.– 1995.– 348с.
9. Парасюк О.В., Олексеюк І.Д., Марчук О.В. Фазові рівноваги в системах $\text{Cu}_2\text{Si}(\text{Ge},\text{Sn})\text{Se}_3-\text{HgSe}$ // Укр. хім. журнал.– 1998.– Т.64, №9.– С. 20-23.

АНОТАЦІЇ

Галян В.В. Вплив модифікаторів (*HgSe*, *Cu₂Se*) на фізичні властивості склоподібного диселеніду германію.– Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.10 – фізика напівпровідників і діелектриків. – Волинський державний університет імені Лесі Українки, Луцьк, 2003.

Дисертація присвячена дослідженню структури, деяких оптичних та електрофізичних властивостей склоподібних сплавів *GeSe₂*, модифікованих *HgSe* та *Cu₂Se*. На основі кривих розсіювання рентгенівських променів розраховувався структурний фактор та функція радіального розподілу атомної густини склоподібних сплавів системи *HgSe – GeSe₂*. Для цих сплавів вперше обчислено середні міжатомні відстані та координаційні числа. Дослідження показали, що в сплавах, які знаходяться близько до межі області склоутворення, з вмістом модифікатора *HgSe_(52,54)*, існують кристалічні мікронеоднорідності. Встановлено, що спектральна залежність оптичного поглинання $\alpha(h\nu)$ зразків, в області фундаментального поглинання, описується правилом Урбаха. Виявлено явище термоіндукованого оптичного затемнення в сплавах системи *HgSe–GeSe₂*. На основі залежності електропровідності від температури $\sigma(T)$ встановлено механізми провідностей та їх зміну при зміні компонентного складу

Ключові слова: склоподібні сплави, модифікатор, структурний фактор, функція радіального розподілу атомної густини, фундаментальне поглинання, електропровідність.

Галян В.В. Влияние модификаторов (*HgSe*, *Cu₂Se*) на физические свойства стеклообразного диселенида германия.–Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.10 – физика полупроводников и диэлектриков. – Волынский государственный университет имени. Леси Украинки, Луцк, 2003.

Диссертация посвящена исследованию структуры, некоторых оптических, электрофизических свойств стеклообразных сплавов *GeSe₂* модифицированных *HgSe* и *Cu₂Se*.

Синтез сплавов проходил методом закаливания с расплава. На основании кривых рассеивания рентгеновских лучей рассчитан структурный фактор и функция радиального распределения атомной плотности стеклообразных сплавов системы $HgSe-GeSe_2$. Для этих сплавов впервые рассчитаны средние межатомные расстояния в пределах первой и второй координационных сфер, координационные числа в пределах первой координационной сферы. Исследования показали, что в сплавах, которые находятся близко к границе области стеклообразования, при составе модификатора $HgSe_{(52,54)}$, существуют кристаллические микронеоднородности, оценочные размеры их составляют близко 5 нм. Установлено: спектральная зависимость оптического поглощения $\alpha(h\nu)$ образцов, в области фундаментального поглощения, определяется правилом Урбаха, при увеличении содержания модификаторов $HgSe$, Cu_2Se энергия оптической ионизации уменьшается, введение модификатора $HgSe$ свыше 42 мол.% сопровождается сменой знака (β) температурного коэффициента изменения ширины энергетической щели. Зафиксировано явление термоиндуцированного оптического затемнения в сплавах системы $HgSe-GeSe_2$. Высокая размытость края оптического поглощения в стеклах $HgSe_{(42)}-GeSe_{2(58)}$, и $Cu_2Se_{(4)}-HgSe_{(23)}-GeSe_{2(73)}$ интерпретируется, согласно с диаграммой состояния, одновременным формированием структурных единиц. На основании зависимости электропроводимости от температуры установлены механизмы проводимостей и их смена при изменении компонентного состава. В стеклообразных сплавах системы $HgSe-GeSe_2$ модификация Cu_2Se вызывает рост фотопроводимости.

Ключевые слова: стеклообразные сплавы, модификатор, структурный фактор, функция радиального распределения атомной плотности, фундаментальное поглощение, электропроводимость.

Halyan V.V. The effect of modifiers ($HgSe$, Cu_2Se) on the physical properties of glass-like germanium diselenide. – Manuscript.

The Ph. D. thesis in physics of semiconductors and insulators – 01.04.10. Lesya Ukrainka Volyn State University, Lutsk, 2003.

The thesis represents the results of the investigation of the structure and certain optical and electrical physical properties of glass-like $GeSe_2$ alloys with $HgSe$ and Cu_2Se . Based on X-ray scattering curves the structural factor and the function of the radial distribution of atomic density of glassy $HgSe-GeSe_2$ alloys were calculated. For the first time, the average interatomic distances and coordination numbers were calculated for these alloys. The research shows that crystalline micro-inhomogeneities exist in the alloys near the glass formation border for $HgSe_{(52,54)}$ modifier. It was established that the spectral dependence of optical absorption $\alpha(h\nu)$ of the alloys in the fundamental absorption region follows Urbach rule. The phenomenon of thermal-induced optical darkening in $HgSe-GeSe_2$ alloys was discovered. Based on the

temperature dependence of the conductivity $\sigma(T)$ the mechanism of conductivity and its change with component composition were determined.

Key words: glassy alloys, modifier, structural factor, function of the radial distribution of atomic density, fundamental absorption, electric conductivity.