

P. NIKOLIĆ, S. VUJATOVIĆ, P. MIHAJLOVIĆ
Wydział Elektroniczny Uniwersytetu w Niszu
Instytut Nauk Technicznych SAN
w Belgradzie (Jugosławia)

Optyczne własności półprzewodnikowych związków i stopów IV-VI*

WSTĘP

Siarczki i selenki germanu i cyny /GeS, GeSe, SnS, SnSe/ są materiałami, które zostaną wykorzystane do otrzymania fotodetektora. Fotodetektor będzie pracował w widzialnym zakresie widma i w początkowej części podczerwieni.

Wymienione wyżej związki krystalizują w układzie ortorombowym. W poprzednich naszych pracach badaliśmy polikrystaliczne i monokrystaliczne postaci tych związków; GeSe otrzymaliśmy w postaci amorficznej i w tej postaci była przez nas badana.

Nasze badania mają głównie charakter podstawowy i są ukierunkowane przede wszystkim na wytworzenie próbek monokrystalicznych i badanie ich własności optycznych, zarówno w widzialnym i podczerwonym zakresie widma, jak i w dalekiej podczerwieni.

Wykonywanie monokrystalicznych próbek do badań zaczęliśmy od topnienia materiału o czystości spektralnej, zachowując proporcje stechiometryczne.

1. PRACE DOŚWIADCZALNE

Pierwiastki materiałów umieszczano w ampułkach kwarcowych o podwójnych ściankach. Następnie odpompowywano z nich powietrze do ciśnienia około 10^{-5} Tr i zaptapiano je. Ampuły podgrzewano do temperatury przewyższającej o około 200°C temperatury topnienia pierwiastków albo związków.

Otrzymane w ten sposób próbki miały w zasadzie postać polikrystaliczną. Użyto ich następnie jako materiału wyjściowego dla otrzymania monokryształów.

Do tego celu stosowano metodę Bridgmona. Podobną metodę zastosowano do otrzymania stopów SnS-GeS, których skład mało różnił się od związków wyjściowych.

Otrzymane monokryształy łatwo się rozwarstwiały i przekształcały w bardzo cienkie płytki i blaszki o grubości kilku mikrometrów.

*/Materiał przygotowany na Konferencję Naukową nt. "Otrzymywanie i własności fizyczne związków półprzewodnikowych i ich roztworów stałych" /Cetur, 7-9.X.1975 r./.

Na rysunku 1 przedstawiono monokryształ SnS, którego płaszczyzna rozwarstwienia znajdowała się pod pewnym kątem ostrym względem osi kryształu. Metodą analizy rentgenowskiej stwierdzono, że otrzymane monokryształy ulegały rozwarstwieniu wzdłuż płaszczyzn orientacji kryształu (001).

Za pomocą trawienia chemicznego tych powierzchni w wytworzonych materiałach wykryto dyslokacje. Gęstość tych dyslokacji wynosiła od 8000 do 10 000 na centymetr kwadratowy w centralnym polu rozwarstwionych powierzchni, a ich gęstość w częściach kryształów, znajdujących się bliżej powierzchni styku z ampułą kwarcową, osiągała nawet wartość kilku dziesiątków tysięcy.

Na rysunku 2 przedstawiono dyslokację w środkowej części kryształu SnS, a na rys. 3 - dyslokację znajdującą się niedaleko ściany kryształu SnS.

Do badań własności optycznych - pomiaru współczynnika odbicia - użyto płytek o wymiarach $15 \times 10 \text{ mm}^2$ i grubości większej niż 1 mm, natomiast do pomiaru transmisji światła monochromatycznego użyto najcieńszych blaszek, przeważnie o grubości 5-30 μm .

Transmisję światła monochromatycznego mierzono w temperaturze pokojowej oraz w temperaturach wyższych i niższych, tj. w przedziale temperatur od 77 K do 400 K. W wyniku tych badań obliczono współczynnik absorpcji światła.

W przypadku GeSe w temperaturze pokojowej stwierdzono pośrednie i bezpośrednie przejścia dozwolone przy 1,07 eV i 1,265 eV, w przypadku SnS stwierdzono pośrednie przejście dozwolone przy 1,087 eV, dla GeS - bezpośrednie przejścia dozwolone dla energii 1,60, tj. 1,51 eV, a dla SnSe - bezpośrednie przejście dozwolone dla energii 1,26 eV.

Badania stopnia otrzymanych próbek w zakresie dalekiej podczerwieni wykonywano pod kątem różniącym się nieznacznie od 90° . Na rysunku 4 przedstawiono wykresy otrzymane dla SnS, GeS i GeSe przy zastosowaniu źródła światła niespolaryzowanego. W zakresie widma $100-110 \text{ cm}^{-1}$ w przypadku SnS stwierdzono wyraźne występowanie zjawiska "Reststrahlen", podczas gdy w zakresie widma między 200 i 300 cm^{-1} stwierdzono dwa inne rezonanse jonowe /zjawiska "Reststrahlen"/.

Należy oddzielnie przeanalizować przyczynę występowania minimum odbicia przy około 300 cm^{-1} i wyjaśnić, czy nie jest ono skutkiem absorpcji energii przez swobodne nośniki, czyli tzw. zjawiska plazmy.

Na rysunku 4 można zauważyć również jeden wyraźny rezonans jonowy w zakresie widma $90-110 \text{ cm}^{-1}$, oraz jeszcze jedno zjawisko absorpcji przy około 300 i około 200 cm^{-1} dla GeS i GeSe.

Wykresy, przedstawione na rys. 4, analizowano stosując metodę Kramersa-Kroniga; dane liczbowe zestawiono w tablicy.

Tablica 1

	ω_{T0}	ω_{L0}	Γ_{T0}	Γ_{L0}	ϵ_{2max}	f
GeS	118	129	8	10	35	33000
SnS	99	104	4	6	63	25000
GeSe	74	85	14	16	5	5000

Wykorzystano przy tym znany wzór dla zespolonej stałej dielektrycznej

$$\epsilon = \epsilon_{\infty} + \epsilon_{FC} + \epsilon_{LV} = \epsilon_1 + j\epsilon_2 = \epsilon_{\infty} - \frac{\epsilon_{\omega_P}^2}{\omega(\omega + j\gamma)} + \frac{\epsilon_{\infty}(\omega_{L0}^2 - \omega_{T0}^2)}{\omega_{T0}^2 - \omega^2 - j\omega\Gamma}$$

gdzie:

ϵ_{∞} oznacza wartość stałej dielektrycznej przy częstotliwości, która znacznie przewyższa przedział pomiarowy;

ϵ_{FC} i ϵ_{LV} - składniki stałej dielektrycznej, wytworzone pod wpływem swobodnych nośników / ϵ_{FC} / albo drgań siatki / ϵ_{LV} /;

ω_P - częstotliwość plazmy;

γ - parametr zanikania /tłumienia/ plazmy;

Γ - parametr zanikania fononów.

Otrzymane za pomocą analizy Kramersa-Kroniga wyniki wykorzystano przede wszystkim w zakresie rezonansu jonowego. W tam przedziale częstotliwości wyznaczono sposoby zmiany składowych rzeczywistej i pozornej stałej dielektrycznej ϵ_1 i ϵ_2 a także składowej pozornej odwrotności stałej dielektrycznej

$$-\left[\text{Im}\left(\frac{1}{\epsilon}\right)\right].$$

Energia, przy której ϵ_2 ma wartość maksymalną, odpowiada poprzecznym optycznym fononom, natomiast energia, przy której funkcja $-\text{Im}\left(\frac{1}{\epsilon}\right)$ osiąga maksimum, odpowiada wzdłużnym optycznym fononom.

Moc oscylatora obliczono według wzoru

$$f = \epsilon_{2maks} \omega_{T0} \Gamma_{T0}$$

Dla bardziej dokładnej analizy ewentualnego oddziaływania plazmon-fonon wykonano pomiar współczynnika odbicia w warunkach umieszczenia próbki w polu magnetycznym.

Na rysunku 5 rozmieszczono równolegle wykresy dla próbek SnS /1, 2/, wykonane dla $B=0$ i dla przypadku, gdy moc przyłożonego pola magnetycznego była stosunkowo mała, tj. $B \leq 0,4$ T. Przy umieszczeniu próbek w polu magnetycznym, natężenie odbicia promieniowania zmniejszyło się przy $\lambda > 300$ cm⁻¹. Próbowaliśmy znaleźć przyczynę tego zjawiska i zastosowaliśmy podczas pomiaru odbicia chłodzenie próbki SnS w temperaturze ciekłego azotu. Stwierdzono, że i wtedy zachodzi nieznaczne przesunięcie częstotliwości, przy czym współczynnik odbicia gwałtownie się zmniejsza.

Na uwagę zasługuje fakt, że w tak dużym przedziale temperatur, koncentracja swobodnych nośników zmniejsza się w niewielkim stopniu. I tak, podczas gdy w temperaturze pokojowej $P = 10^{19}$ cm⁻³, w temperaturze 77 K wartość ta jest dziesięciokrotnie mniejsza.

Fotoprzewodnictwo mierzono stosując próbki SnS kształtu pryzmatycznego o wymiarach 1,7x0,6x20 mm.

Wartość procesu energetycznego określono na podstawie rys. 6, opierając się na wartości otrzymanej przez pomiar transmisji tego materiału.

2. ANALIZA WYNIKÓW

Na zakończenie można powiedzieć, że opanowaliśmy proces otrzymywania związków półprzewodnikowych IV-VI: SnS, GeS i GeSe, w postaci łatwo rozwarstwiających się próbek o długości 10 cm i średnicy 13 mm. Na świeżo rozwarstwionej blaszce mierzono przerwę energetyczną, której wartości były zgodne z wartościami podawanymi w literaturze.

Własności tych materiałów mierzyliśmy najpierw w dalekiej podczerwieni, gdzie przeanalizowano kilka zjawisk "Reststrahlen" we wszystkich trzech badanych materiałach. W przypadku SnS przeanalizowano trzy rezonanse, o dla pozostałych dwóch związków takiej analizy nie wykonano, ponieważ te zjawiska słabo się ujawniły, albo występował wysoki poziom szumu podczas badań.

Według nas byłoby korzystne, gdyby w następnych pracach wykonano badania w niskich temperaturach i w silnym polu magnetycznym, zwłaszcza gdy pragniemy wyeliminować ewentualne oddziaływanie plazmon-fonon.

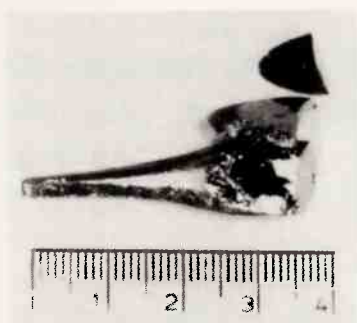
Uwzględniając to, że przynajmniej jeden z tych materiałów okazał się dobrym fotoprzewodnikiem, istnieje możliwość zastosowania tych związków w praktyce.

Opracował: Bolesław Jakowlew

Tłumaczyła: Ewo Brojan

Literatura

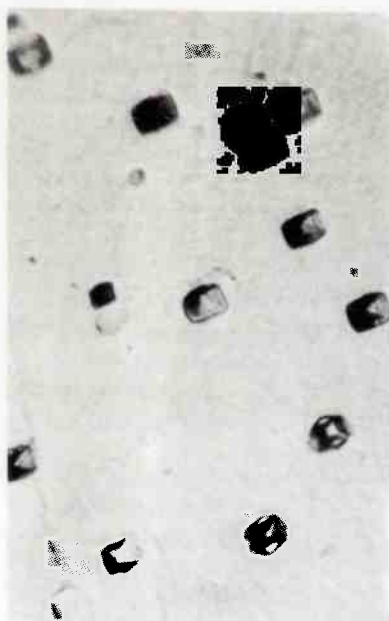
1. Nikolić P. M., Vujatović S., Hughes O. H., Doran C. J., Chamberlain J. M.: 12 Conf. Phys. Semicond. Stuttgart 1974, 331.
2. Nikolić P. M., Vujatović S., Mihajlović P.: 2nd EPS Conference on Condensed Matter, Budapest 1974.
3. Nikolić P. M., Hughes O. H., Vujatović S., Mihajlović P.: Sbornik radot konferenciji ETAN, Ochrid 1963.
4. Nikolić P. M., Vujatović S., Mihajlović P.: Sci. of Sintering 7, 71, 1975.
5. Nikolić P. M., Vujatović S. S., Mihajlović P.: Preparation, Structural and Some Optical Phenomena in Solid State, Varna 1974



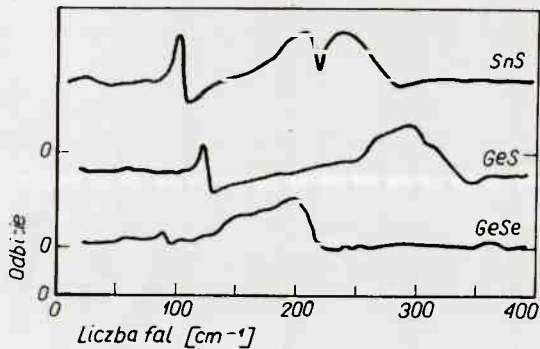
Rys. 1. Monokryształ SnS



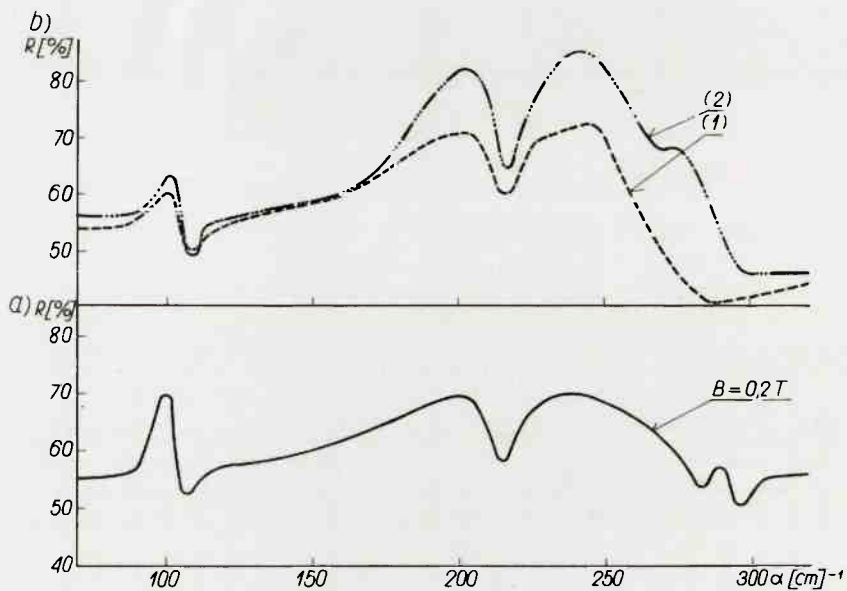
Ry.: 2. Dyslokacje w środkowej części wlewka SnS



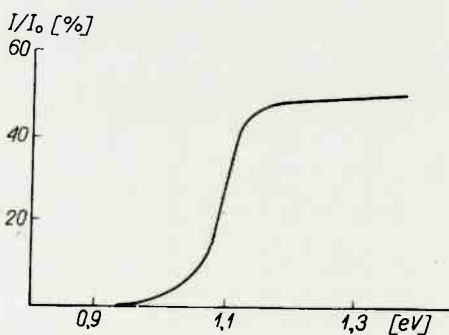
Rys. 3. Dyslokacja blisko ścian i próbki SnS



Rys. 4. Metody zmiany współczynnika odbicia dla SnS, GeSn i GeSe w zakresie widma 40-400 cm^{-1}



Rys. 5. Metoda zmiany współczynnika odbicia dla SnS umieszczonych w polu magnetycznym H i poza polem magnetycznym /I, II/



Rys. 6. Metoda zmiany fotoprzewodności SnS w funkcji energii