



УКРАЇНА

(19) UA

(11) 87498

(13) C2

(51) МПК (2009)

G01N 21/59

G01N 25/00

H01L 21/66

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ

ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВІНАХІД

(54) СПОСІБ ВИЗНАЧЕННЯ ВНЕСКУ ОКРЕМОГО ТИПУ РОЗУПОРЯДКУВАННЯ В ОПТИЧНУ ШИРИНУ ЗАБОРОНЕНОЇ ЗОНИ КРИСТАЛІЧНИХ ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ

1

2

(21) a200613820

(22) 25.12.2006

(24) 27.07.2009

(46) 27.07.2009, Бюл.№ 14, 2009 р.

(72) СТУДЕНЯК ІГОР ПЕТРОВИЧ

(73) ДЕРЖАВНИЙ ВИЩИЙ НАВЧАЛЬНИЙ ЗАКЛАД
"УЖГОРОДСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИ-
ТЕТ"

(56) Beaudoin M., DeVries A.J.G., Johnson S.R.,
Laman H., Tiedje T. Optical absorption edge of semi-
insulating GaAs and InP at high temperatures // Appl.
Phys. Lett. - 1997. - Vol.70. - P.3540-3542.

Заметин В.И. О возможности определения шири-
ны запрещенной зоны из спектров поглощения и
модулированного поглощения в полярных мате-
риалах // Физ. тверд. тела. - 1986. - Т.28, №7. -
С.2167-2172.

Skumanich A., Fropa A., Amer N.M. Urbach tail and
gap states in hydrogenated a-SiC and a-SiGe alloys //
Solid State Commun. - 1985. - Vol.54, №7. - P.597-
601.

UA 17695 U від 15.10.2006

SU 938218 від 23.06.1982

SU 911249 від 07.03.1982

SU 646795 від 15.08.1979

SU 405057 від 22.10.1973

SU 1557604 A1 від 15.04.1990

RU 2019891 C1 від 15.09.1994

(57) Спосіб визначення внеску окремого типу ро-
зупорядкування в оптичну ширину забороненої
зони кристалічних твердих розчинів, який включає
експериментальне визначення внесків температу-
рного та структурного розупорядкування в оптичну
ширину забороненої зони шляхом температурних
досліджень краю оптичного поглинання твердих
розчинів, визначення за результатами температу-
рних досліджень краю оптичного поглинання твер-
дих розчинів оптичної ширини забороненої зони
 $E_g^*(T)$, яку описують за допомогою співвідношен-
ня:

$$E_g^*(T) = E_g^*(0) - S_g k \theta_E \left[\frac{1}{\exp(\theta_E / T) - 1} \right],$$

де S_g^* - безрозмірна константа взаємодії, θ_E -
температура Ейнштейна, яка відповідає усередне-
ній частоті фононних збуджень системи невзаємо-
діючих осциляторів, T - температура твердого роз-
чину, k - стала Больцмана, $E_g^*(0)$ - значення
оптичної ширини забороненої зони E_g при темпе-
ратурі 0 градусів по шкалі Кельвіна, який відрізня-
ється тим, що додатково визначають внесок ком-
позиційного розупорядкування $(\Delta E_g^*)_C$, для цього

представляють $E_g^*(T)$ у вигляді:

$$E_g^*(T) = E_0 - (\Delta E_g^*)_X - (\Delta E_g^*)_T - (\Delta E_g^*)_C,$$

де E_0 - енергетична координата збіжності урба-
хівського "віяла", а внески температурного
 $(\Delta E_g^*)_T$, структурного $(\Delta E_g^*)_X$ та композиційного
 $(\Delta E_g^*)_C$ розупорядкування визначають як

$$(\Delta E_g^*)_T = E_g^*(0) - E_g^*(T),$$

$$(\Delta E_g^*)_X = (\Delta E_g^*)_{X,T} - (\Delta E_g^*)_T,$$

$$(\Delta E_g^*)_C = E_0 - E_g^*(0) - (\Delta E_g^*)_X,$$

причому значення суми величин внесків структур-
ного та температурного розупорядкування
 $(\Delta E_g^*)_{X,T}$, які необхідні для розрахунків $(\Delta E_g^*)_C$

у кристалічних твердих розчинах, отримуються у
припущенні лінійної концентраційної залежності
суми величин внесків структурного та температу-
рного розупорядкування між крайніми складами
твердих розчинів.

(13) C2

(11) 87498

(19) UA

Винахід відноситься до області фізики твердого тіла, зокрема до способів дослідження енергетичних параметрів твердих тіл, і може бути використаний як ефективний та надійний спосіб визначення внесків температурного, структурного та композиційного розупорядкування в оптичну ширину забороненої зони кристалічних твердих розчинів.

Відомо, що для багатьох твердих розчинів поглинання поблизу краю оптичного поглинання зростає за експоненціальним законом, що пояснюється переходами між хвостами дозволених зон, форма й величина яких залежить від різних типів розупорядкування. Більше того, для ряду напівпровідників було встановлено, що температурно-спектральна залежність коефіцієнта поглинання а описується правилом Урбаха [1]:

$$\alpha(h\nu, T) = \alpha_0 \cdot \exp\left[\frac{h\nu - E_0}{w(T)}\right], \quad (1)$$

де w - енергетична ширина краю оптичного поглинання; α_0 та E_0 - координати точки збіжності урбахівського "віяла"; $h\nu$ - енергія кванта падаючого світла; T - температура. У зв'язку з тим, що у випадку урбахівського краю поглинання прямі оптичні переходи маскуються довгохвильовими "хвостами", визначити істинне значення ширини прямої забороненої зони неможливо [2]. У такому випадку часто користуються значенням оптичної ширини забороненої зони E_q^* , яке відповідає енергетичному положенню краю поглинання при фіксованому рівні поглинання $\alpha = 10^3 \text{ c m}^{-1}$.

Оптична ширина забороненої зони E_q^* твердих розчинів, як відомо, визначається не тільки температурним, але й структурним та композиційним розупорядкуванням [3]

$$E_q^* = E_{q,0}^* - K_g (\langle u^2 \rangle_T + \langle u^2 \rangle_X + \langle u^2 \rangle_C) \quad (2)$$

де $E_{q,0}^*$ - оптична ширина забороненої зони ідеального кристалу при відсутності розупорядкування, K_g - константа, $\langle u^2 \rangle_T$, $\langle u^2 \rangle_X$ та $\langle u^2 \rangle_C$ - середньоквадратичні відхилення (зміщення) атомів від їх рівноважних позицій, викликані відповідно температурним, структурним та композиційним розупорядкуванням кристалічної ґратки. Оскільки зміщення атомів від рівноважних позицій веде до зміни електричного потенціалу кристалічної ґратки, то формулу (2) записують як

$$E_q^* = E_{q,0}^* - k_g (W_T^2 + W_X^2 + W_C^2), \quad (3)$$

де k_g - константа, W_T^2 , W_X^2 та W_C^2 - середньоквадратичні відхилення від електричного потенціалу ідеально впорядкованої структури, викликані відповідно температурним, структурним та композиційним розупорядкуванням. Структурне розупорядкування за своєю природою може бути власним (викликаним внутрішніми дефектами структури, наприклад, вакансіями чи дислокаціями) та індукованим (викликаним такими зовнішніми чинниками, як відхилення від стехіометрії, легування, іонна імплантация, гідрогенізація і т.д.).

Найбільш близьким до запропонованого способу визначення внесків окремого типу розупорядкування в оптичну ширину забороненої зони твердих розчинів є спосіб [4], який полягає у визначенні внесків температурного та структурного розупорядкування в оптичну ширину забороненої зони шляхом температурних досліджень краю оптичного поглинання, згідно якого за результатами температурних досліджень краю оптичного поглинання твердих тіл визначають оптичну ширину забороненої зони $E_g^*(T)$ і описують її за допомогою співвідношення [5]

$$E_g^*(T) = E_g^*(0) - S_g^* k \theta_E \left[\frac{1}{\exp(\theta_E / T) - 1} \right], \quad (4)$$

де S_g^* - безрозмірна константа взаємодії, θ_E - температура Ейнштейна, яка відповідає усередненій частоті фононних збуджень системи не взаємодіючих осциляторів, T - температура, k - стала Больцмана, $E_g^*(0)$ - значення ширини оптичної псевдощільності E_q^* при температурі 0 градусів по шкалі Кельвіна, та представляють $E_q^*(T)$ у вигляді:

$$E_q^*(T) = E_0 - (\Delta E_g^*)_X - (\Delta E_g^*)_T, \quad (5)$$

де E_0 - енергетична координата збіжності урбахівського „віяла“; $(\Delta E_g^*)_X$ та $(\Delta E_g^*)_T$ - відповідно внески структурного та температурного розупорядкування, значення яких визначають як

$$(\Delta E_g^*)_X = E_0 - E_{g,0}^*(0), (\Delta E_g^*)_T = E_0 - E_g^*(T) - (\Delta E_g^*)_X,$$

Недоліком цього методу є те, що він не може бути застосований до таких твердотільних об'єктів як кристалічні та некристалічні тверді розчини, в яких крім температурного та структурного розупорядкування реалізується ще й композиційне, викликане взаємозаміщенням атомів хімічних елементів, що входять до складу цих речовин.

Завданням винаходу є створення способу визначення внеску окремого типу розупорядкування в оптичну ширину забороненої зони кристалічних твердих розчинів, який дозволяв би ефективно та надійно визначати внесок композиційного розупорядкування в оптичну ширину забороненої зони кристалічних твердих розчинів.

Поставлене завдання досягається таким чином, що запропоновано спосіб визначення внеску окремого типу розупорядкування в оптичну ширину забороненої зони кристалічних твердих розчинів, який включає експериментальне визначення внесків температурного та структурного розупорядкування в оптичну ширину забороненої зони шляхом температурних досліджень краю оптичного поглинання кристалічних твердих розчинів, визначення оптичної ширини забороненої зони $E_g^*(T)$, яку описують за допомогою співвідношення (4), який, згідно винаходу, відрізняється тим, що додатково визначають внесок композиційного розупорядкування $(\Delta E_g^*)_C$, для цього представляють

$E_g^*(T)$ у вигляді

$$E_g^*(T) = E_0 - (\Delta E_g^*)_x - (\Delta E_g^*)_T - (\Delta E_g^*)_C, \quad (7)$$

де E_0 - енергетична координата збіжності урбахівського "віяла", а внески температурного $(\Delta E_g^*)_T$, структурного $(\Delta E_g^*)_x$ та композиційного $(\Delta E_g^*)_C$ розупорядкування визначають як

$$(\Delta E_g^*)_T = E_g^*(0) - E_g^*(T), \quad (8a)$$

$$(\Delta E_g^*)_x = (\Delta E_g^*)_{x,T} - (\Delta E_g^*)_T, \quad (8b)$$

$$(\Delta E_g^*)_C = E_0 - E_g^*(0) - (\Delta E_g^*)_x, \quad (8b)$$

причому значення суми величин внесків структурного та температурного розупорядкування $(\Delta E_g^*)_{x,T}$, які необхідні для розрахунків $(\Delta E_g^*)_C$ у кристалічних твердих розчинах, отримуються в припущенні лінійної концентраційної залежності суми величин внесків структурного та температурного розупорядкування в інтервалі між крайніми складами твердих розчинів.

Запропонований спосіб визначення внеску окремого типу розупорядкування в оптичну ширину забороненої зони кристалічних твердих розчинів, у порівнянні зі способом-прототипом, дозволяє надійно та ефективно одночасно визначати вклади температурного, структурного та композиційного розупорядкування у величину оптичної ширини забороненої зони кристалічних твердих розчинів.

Спосіб здійснюється наступним чином: спектрометричним методом досліджують спектральні залежності коефіцієнтів поглинання кристалічних твердих розчинів при різних температурах. Потім визначають енергетичну координату збіжності урбахівського "віяла" E_0 , оптичну ширину забороненої зони E_g^* , а її температурну залежність $E_g^*(T)$ апроксимують співвідношенням (4) і за допомогою формул (8a)-(8b) визначають внески температурного $(\Delta E_g^*)_T$, структурного $(\Delta E_g^*)_x$ та композиційного $(\Delta E_g^*)_C$ розупорядкування.

Приклад конкретного використання запропонованого способу.

За допомогою запропонованого способу визначено внески температурного $(\Delta E_g^*)_T$, структурного $(\Delta E_g^*)_x$ та композиційного $(\Delta E_g^*)_C$ розупорядкування в оптичну ширину забороненої зони суперіонного кристалічного твердого розчину $\text{Cu}_6\text{P}(\text{S}_{0.6}\text{Se}_{0.4})_{51}$. Спектральні залежності коефіцієнтів пропускання T та відбиття здатності r досліджувалися за допомогою ґраткового монохро-

матора МДР-3, а значення коефіцієнтів поглинання α розраховувалися за формулою

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left[\frac{(1-r)^2 + \sqrt{(1-r)^4 + 4T^2r^2}}{2T} \right], \quad (9)$$

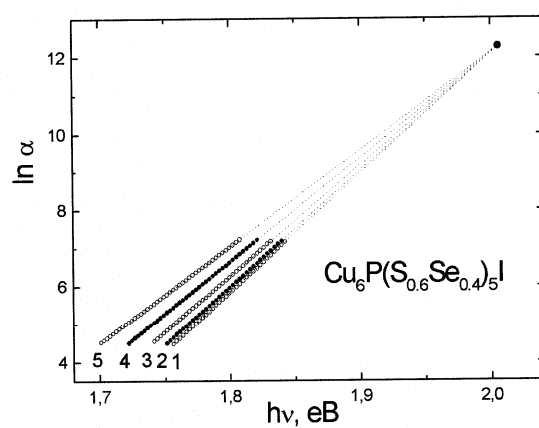
де d - товщина зразка. Характерне урбахівське "віяло" для кристала $\text{Cu}_6\text{P}(\text{S}_{0.6}\text{Se}_{0.4})_{51}$ наведено на Фіг.1. Потім розраховувалися значення оптичної забороненої зони, температурну залежність якої наведено на Фіг.2. Значення оптичної ширини забороненої зони кристалу $\text{Cu}_6\text{P}(\text{S}_{0.6}\text{Se}_{0.4})_{51}$ при відсутності розупорядкування виявилось рівним $E_0 = 2.006 \text{ eV}$, а значення оптичної ширини забороненої зони при температурі 300K за наявності температурного, структурного та композиційного розупорядкування - $E_g^*(300\text{K}) = 1.798 \text{ eV}$.

Використовуючи запропонований і описаний вище спосіб, були визначені вклади структурного та температурного розупорядкування у величину оптичної ширини забороненої зони суперіонного кристалу $\text{Cu}_6\text{P}(\text{S}_{0.6}\text{Se}_{0.4})_{51}$, які при температурі 300K мають такі значення: $(\Delta E_g^*)_T = 0.036 \text{ eV}$, $(\Delta E_g^*)_x = 0.114 \text{ eV}$ та $(\Delta E_g^*)_C = 0.058 \text{ eV}$.

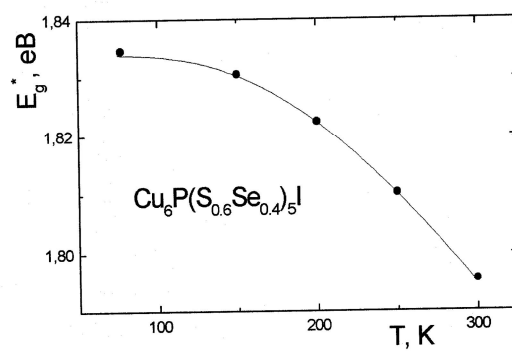
Винахід може бути використаний у науково-дослідних лабораторіях при дослідженні параметрів краю оптичного поглинання кристалічних твердих розчинів з метою їх використання у ролі функціональних елементів для оптоелектроніки.

Джерела інформації:

1. Kurik M.V. Urbach rule (Review) // Phys. Stat. Sol. (a). - 1971. - Vol.8, №1. - P.9-30.
2. Заметин В.И. О возможности определения ширины запрещенной зоны из спектров поглощения и модулированного поглощения в полярных материалах // Физ. тверд. тела. - 1986. - Т.28, №7. - С.2167-2172.
3. Skumanich A., Frova A., Amer N.M. Urbach tail and gap states in hydrogenated a-SiC and a-SiGe alloys II Solid State Commun. - 1985. - Vol.54, №7. - P.597-601.
4. Спосіб визначення внесків різних типів розупорядкування в ширину оптичної псевдощільності твердих тіл. Деклараційний патент України №17695, МПК G01K 11/00 (2006) / Студеняк І.П. Опубл. 16.10.2006, Бюл. №10. - 3 с. - прототип
5. Beaudoin M., DeVries A.J.G., Johnson S.R., Laman H., Tiedje T. Optical absorption edge of semi-insulating GaAs and InP at high temperatures // Appl. Phys. Lett. - 1997. - Vol.70. - P.3540-3542.



Фіг.1.



Фіг.2.