

## ANALITIČKI POSTUPAK ODREĐIVANJA ŠIRINE OPTIČKI ZABRANJENE ZONE AMORFNIH POLUPROVODNIKA

Svetlana R. Lukić, Dragoslav M. Petrović, Vesna B. Petrović, Mirjana Šiljegović

Departman za fiziku, Prirodno-matematički fakultet, Novi Sad, Trg Dositeja Obradovića 4

**Sadržaj** – U radu je data analiza istraživanja koja su imala za cilj da se pronađe analitički metod koji bi omogućio određivanje širine optički zabranjene zone kod poluprovodničkih stakala u slučajevima kada su eksperimentalni podaci takvi da se ne mogu primeniti metodi Štukea niti linearne ekstrapolacije disperzije koeficijenta apsorpcije. Prikazane su odgovarajuće funkcije i pristup koji se bazira na analitičkoj obradi eksperimentalnih podataka korišćenjem programa TABLE2CURVE. Određena je širina optički zabranjene zone za amorfne halkogenide tipa  $Cu_xAs_{50}Se_{50-x}$  (za  $x=5,10$  i  $15$  at%). Utvrđeno je da se vrednosti ovog parametra kreću u intervalu od  $1.34$  do  $1.48$  eV i zavisnost njegove promene od udela bakra u sastavu stakla.

### 1. UVOD

Činjenica da energija elektromagnetnog zračenja u intervalu vidljive svetlosti (340-780 nm) pokriva područje od  $1.55$  eV do  $3.65$  eV, pruža mogućnosti da se veličina energijskog procepa kao izrazito značajna karakteristika poluprovodničkih materijala proceni na bazi merenja vezanih za optički deo spektra, odnosno da se na ovaj način odredi širina optički zabranjene zone. Ovi eksperimenti se po pravilu baziraju na snimanju transparencije ispitivanog uzorka u zavisnosti od talasne dužine, te se ponašanje koeficijenta apsorpcije određuje kao funkcija  $\alpha=\alpha(\lambda)$ .

Pri odgovarajućoj interpretaciji rezultata merenja mora se voditi računa o različitim pristupu u zavisnosti od toga da li se radi o uređenoj kristalnoj strukturi ili o neuređenim, amorfim sistemima.

Kod kristalnih uzoraka direktni prelazi sa vrha valentne do dna provodne zone definišu apsorpcioni prag  $\lambda_g$ . Za kraće talasne dužine, odnosno veće energije, svetlost se apsorbuje kontinualno sve do maksimalne energije koja bi odgovarala širini od dna valentne do vrha provodne zone. S obzirom da se, po pravilu, kod realnih kristala provodna zona preklapa sa višim dozvoljenim zonama, gornja granica se ne uočava.

Na osnovu grafika zavisnosti  $\alpha^2 = \alpha^2(h\nu)$ , ekstrapolacijom se procenjuje širina optički zabranjene zone, koja kod kristala odgovara uobičajenom pojmu energijskog procepa [1].

Kod neuređenih sistema problem je nešto komplikovaniji, a uslovljen je pre svega složenošću

disperzione zavisnosti koeficijenta apsorpcije u oblasti kratkotalasnog kraja transparencije.

Prvi pristup koji se koristi je prilaz prema Štukeu (J.Stuke) i polazi od činjenice da kod mnogih amorfni poluprovodnika zabranjenoj zoni po pokretljivosti odgovara energija fotona pri kojoj je koeficijent optičke apsorpcije reda  $10^4$   $cm^{-1}$  [2]. Nakon unošenja popravke za izmenu procepa sa temperaturom, položaj praga pokretljivosti kod mnogih materijala odgovara koeficijentu apsorpcije reda veličine  $10^3$   $cm^{-1}$ .

Drugi pristup da se odredi širina optički zabranjene zone je ekstrapolacija linearnog dela krive  $\sqrt{\alpha(h\nu)}$ . Treba naglasiti da se ovo smatra za grub pristup i da su tako dobijene vrednosti po pravilu manje od širine procepa po pokretljivosti za  $0.1$  do  $0.2$  eV [3].

Apsorpcioni koeficijent se može odrediti iz merenih vrednosti transparencije ukoliko se obezbedi da je  $\alpha \cdot d \sim 1$ , gde je  $d$  – debljina uzorka [4]. Tada se može smatrati da je usled velike apsorpcije elektromagnetnog zračenja u materijalu eliminisan udeo vezan za višestruku refleksiju. Zbog toga je, po pravilu, potrebno ispitivano staklo mehanički obraditi u pogodnu formu – planparalelnu pločicu debljine reda veličine desetog dela milimetra. Disperzione krive koeficijenata apsorpcije sukcesivno se grafički prikazuju sve do najmanjih debljina koje omogućuju mehaničko očuvanje uzorka za realizaciju merenja. Nakon toga, jednim od navedenih pristupa procenjuje se širina optički zabranjene zone.

Ukoliko je vrednost apsorpcionog koeficijenta dovoljno velika, može se koristiti metod Štukea. Kada to nije slučaj, vrši se ekstrapolacija zajedničkog linearnog dela za različite debljine uzorka. Pri tome je jasno da je u drugom pristupu, a on je obično nezaobilazan, teško izbeći greške koje dolaze kao posledica postupka ekstrapolacije.

U praksi se nailazi na slučaj da se kod nekih materijala veoma teško mogu obezbediti eksperimentalni uslovi za aplikaciju bilo koje od dve navedene metode. Pre svega, mehaničke karakteristike i stepen transparencije u aktuelnom delu spektra ponekad onemogućuju da se dođe do dovoljno male debljine realnog uzorka za primenu Štukeove metode. Sa druge strane, iste karakteristike konkretnog materijala ponekad onemogućuju ili veoma otažavaju potrebu pripreme velikog broja transparentnih uzoraka sa odgovarajućom razlikom u debljini, a da bi se identifikovali nesporni zajednički delovi disperzionih krivih koeficijenta apsorpcije koji će omogućiti primenu metoda ekstrapolacije.

U ovom radu je prikazan metod određivanja širine optički zabranjene zone koji se bazira na statističkoj obradi eksperimentalnih podataka na osnovu odabranih analitičkih funkcija koje su pokazale zadovoljavajući stepen slaganja pri korišćenju njihovih prevojnih tačaka za određivanje energetskog gepa sa rezultatima dobijenim metodom ekstrapolacije linearnih delova kod stakala tipa As-Se-I. Na osnovu takvog pristupa određene su širine optički zabranjene zone za uzorke stakla iz sistema  $Cu_xAs_{50}Se_{50-x}$  ( $x=5, 10$  i  $15$  at%), korišćenjem programa TABLE2CURVE [5].

## 2. ANALITIČKI PRISTUP

Poznat je standardni postupak da se za približno izračunavanje zadate funkcije  $y_i^{(th)}$ , koja je zadata eksperimentalnim tačkama, izabere funkcija  $y_i^{(exp)}$  koja na najbolji način reprezentuje eksperimentalne tačke. Teorijski se najbolja funkcija može izabrati na dva načina:

- Jednaka aproksimacija - ona zahteva da minimum veličine  $|y_i^{(th)} - y_i^{(exp)}|$  bude najmanji u poređenju sa drugom funkcijom  $y_i^{(th)}$ . Međutim, ne postoji metod kojim bi se to efikasno postiglo, sem u specijalnim slučajevima.
- Metod najmanjih kvadrata (MNK)- koji zahteva da

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^n \frac{(y_i^{(th)} - y_i^{(exp)})^2}{\sigma_i^2} \quad (1)$$

ima najmanju vrednost [6].

Vrednosti  $y_i^{(th)}$  su tada "najbolje" vrednosti teorijske funkcije  $y=y(x)$ , odnosno to je odabrana empirijska funkcija.

Ovde se podrazumeva da nezavisno promenljiva veličina,  $x$ , ima deterministički karakter, što praktično znači da se vrednost nezavisno promenljive  $x$  u indirektnom merenju može podešavati i kontrolisati sa greškom mnogo manjom od greške merenja zavisno promenljive,  $y$ .

Primenom MNK za podešavanje vrednosti parametara  $a_1, a_2, \dots, a_p$  neke teorijske funkcionalne zavisnosti  $y=y(a_1, a_2, \dots, a_p, x)$ , između slučajne veličine  $y$  i determinističke  $x$ , sa eksperimentalnim vrednostima  $y_i$ ,  $i=1, 2, \dots, n$ , izmerenim u tačkama  $x_i$ ,  $i=1, 2, \dots, n$ , svodi se na minimalizaciju veličine  $\chi^2$  date izrazom (1). Za date vrednosti parova  $x_i, y_i \pm \sigma_i$ ,  $i=1, 2, \dots, n$  u jednačini (1) su promenljivi parametri  $a_1, a_2, \dots, a_p$ , pa se  $\chi^2$  može tretirati kao funkcija  $p$  promenljivih, tj.

$$\chi^2 = \chi^2(a_1, a_2, \dots, a_p) \quad (2)$$

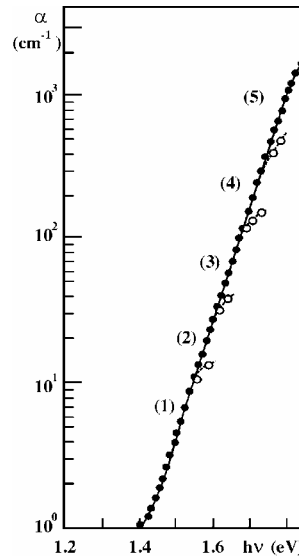
Na ovaj način će se dobiti  $p$  jednačina sa  $p$  parametara čijim rešavanjem se dobijaju optimalne vrednosti parametara za koje  $\chi^2$  ima minimalnu vrednost.

Na slici 1 prikazana je granica optičke apsorpcije halkogenida  $As_{38,5}Se_{54}I_{7,5}$  različitih debljina (debljina

uzorka je za deo krive (1)  $d=0.2$  cm; (2)  $d=0.07$  cm; (3)  $d=0.022$  cm; (4)  $d=0.0073$  cm; (5)  $d=0.0024$  cm) [7].

Opisanim pristupom birani su složeni analitički izrazi korišćenjem TABLE2CURVE programa koji bi omogućili odgovarajuće fitovanje krive za  $d=0.022$  cm, odnosno za vrednosti apsorpcionog

koeficijenta reda veličine  $10^2$   $cm^{-1}$ . Težilo se da se iznađu takvi analitički modeli koji će iz preseka tangente u prevojnoj tački sa apscisnom osom dati odgovarajuću talasnu granicu u odnosu na vrednosti dobijene ekstrapolacijom zajedničkih linearnih delova različitih debljina. Takvom analizom odabrane su dve funkcije koje su sa približno istim odstupanjem omogućile primenu ovakvog pristupa.



Slika 1. Apsorpciona ivica stakla  $As_{38,5}Se_{54}I_{7,5}$

Prva funkcija je

$$y = a + \frac{b}{\pi} \left( \arctan \frac{x-c}{d} + \frac{\pi}{2} \right) \quad (3)$$

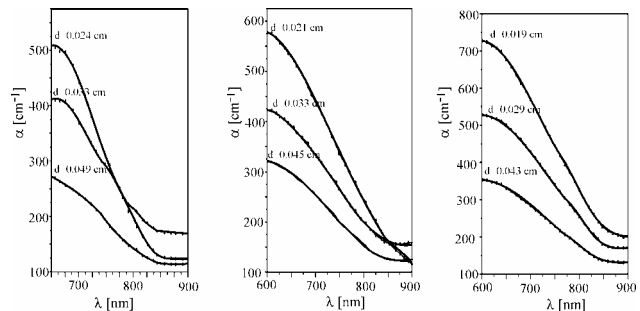
a druga

$$y = a + b(1 - \exp(-((x + d \ln(2))^{1/e} - c)/d))^e \quad (4)$$

gde su  $a, b, c, d, e$  parametri.

## 3. REZULTATI I DISKUSIJA

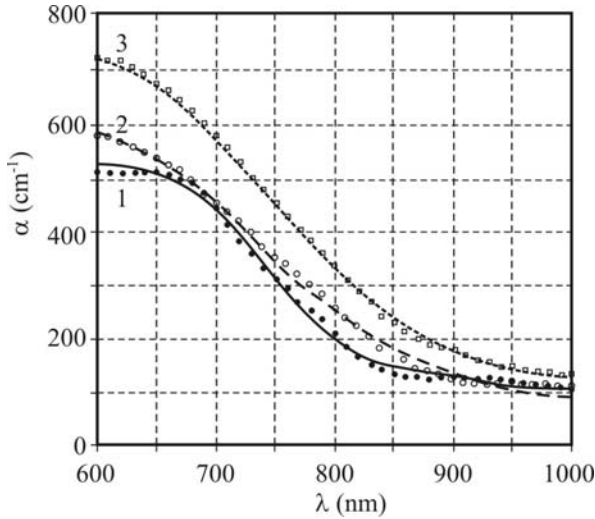
Na slici 2 su prikazane krive disperzija koeficijenta apsorpcije stakala iz sistema  $Cu_xAs_{50}Se_{50-x}$  u oblasti kratkotalasne granice. Kako se može zapaziti, vrednosti



Slika 2. Disperzija koeficijenta apsorpcije stakala iz sistema  $Cu_xAs_{50}Se_{50-x}$ : 1)  $x=5$ , 2)  $x=10$  i 3)  $x=15$

apsorpcionog koeficijenta su bile daleko od onih koje zahteva metod Štukea, niti se mogu identifikovati područja zajedničke linearne zavisnosti.

Upotrebom programa TABLE2CURVE za najtanje uzorke stakla iz sistema  $Cu_xAs_{50}Se_{50-x}$ , prikazana je funkcija (3) i njeno slaganje sa eksperimentalnim tačkama (slika 3, krive 1, 2, 3).



Slika 3. Parametarska funkcija fitovana prema jednačini (3) za halkogenide tipa  $Cu_xAs_{50}Se_{50-x}$ : kriva 1-  $x=5$ , kriva 2-  $x=10$ , kriva 3-  $x=15$

Analizom funkcije (3), može se zaključiti da je zbir parametara  $a$  i  $b$  visina platoa kome teži funkcija, da je parametar  $c$  prevojna tačka ( $X$ - koordinata prevojne tačke) i da parametar  $d$  određuje koeficijent pravca tangente kroz prevojnu tačku.

$X$ - koordinata prevojne tačke se dobija kada se drugi izvod funkcije (3) izjednači sa nulom:

$$y'' = -\frac{2db(x-c)}{\pi^2(d^2 + (x-c)^2)} = 0 \quad (5)$$

Rešenje ove jednačine daje  $x=c$ , pa se zamenom ove vrednosti u jednačinu (3) dobija  $y$  koordinata, odnosno koordinate prevojne tačke, date preko parametara su:

$$(X, Y) = \left( c, a + \frac{b}{2} \right). \quad (6)$$

Tangenta na ovu prevojnu tačku je :

$$Y - y = k(X - x), \quad (7)$$

gde je  $k$  koeficijent pravca prave, a računa se kao prvi izvod jednačine (3), i iznosi:

$$k = y' = -\frac{db}{\pi^2(d^2 + (x-c)^2)}. \quad (8)$$

Zamenom (6) i (8) u (7) dobija se:

$$\left( a + \frac{b}{2} \right) - y = -\frac{db}{\pi d^2} (x - c). \quad (9)$$

Jednačina (9) je jednačina tangente kroz prevojnu tačku, datu preko parametara, koja u preseku sa apscisom daje:

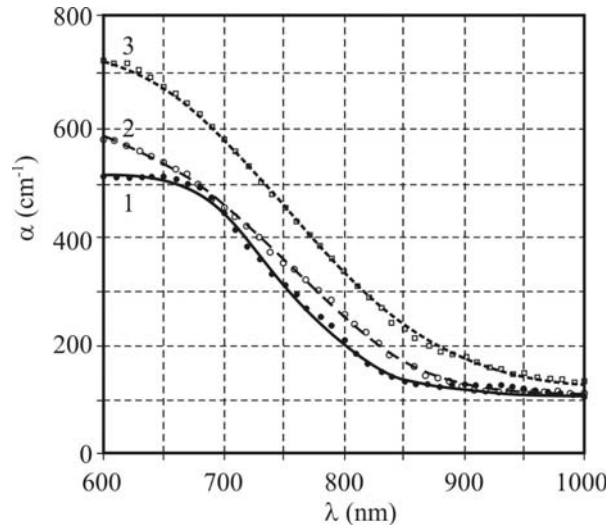
$$x = c - \frac{\pi d(2a + b)}{2b}. \quad (10)$$

Vrednosti parametara  $a$ ,  $b$ ,  $c$  i  $d$  kao i vrednosti kratkotalasnih granica koji se dobijaju fitovanjem su sortirane u tabeli 1.

Tabela .1. Vrednosti parametara fita, kratkotalasne granice i širine optički zabranjene zone prema (3)

$x$ , at%	5	10	15
$a$	68.277	5.932	11.041
$b$	517.56	705.65	880.57
$c$	745.67	746.71	749.91
$d$	-53.91	-98.33	-101.86
$\lambda_g$ (nm)	$852 \pm 4$	$903 \pm 5$	$914 \pm 5$
$E_g$ (eV)	1.46(2)	1.37(2)	1.36(2)

Upotrebom programa TABLE2CURVE, za najtanje uzorke stakla iz ispitivanog sistema, na slici 4 (kriva 1-  $x=5$ , kriva 2-  $x=10$ , kriva 3-  $x=15$ ) prikazana je funkcija (4) i njeno slaganje sa eksperimentalnim tačkama. U ovom slučaju, parametar  $a$  je visina platoa kome teži funkcija.



Slika 4. Parametarska funkcija fitovana prema jednačini (4) za halkogenide tipa  $Cu_xAs_{50}Se_{50-x}$ : kriva 1- $x=5$ , kriva 2- $x=10$ , kriva 3- $x=15$

Sprovođenjem identičnog postupka, kao u prvom slučaju, za funkciju (4), odnosno traženjem prevojne tačke kao i povlačenjem tangente kroz prevojnu tačku, određena je vrednost kratkotalasne granice. Vrednosti parametara  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $d$ ,  $e$ , kratkotalasne granice i širine optički zabranjene zone dobijeni ovim postupkom za funkciju (4), dati su u tabeli 2.

Na osnovu srednjih vrednosti dobijenih na osnovu primene funkcija datih izrazima (3) i (4) modeliran je

Tabela 2. Vrednosti parametara fita, kratkotalasne granice i širine optički zabranjene zone prema (4)

x, at%	5	10	15
<i>a</i>	509.69	660.82	732.29
<i>b</i>	-400.48	-551.40	-604.47
<i>c</i>	750.27	736.64	758.16
<i>d</i>	116.22	1320.38	240.29
<i>e</i>	1.78	13.74	2.56
$\lambda_g$ (nm)	$865 \pm 3$	$917 \pm 4$	$925 \pm 4$
$E_g$ (eV)	1.43(2)	1.35(2)	1.34(2)

analitički izraz zavisnosti širine optički zabranjene zone u amorfnom sistemu tipa  $Cu_xAs_{50}Se_{50-x}$  kao funkcija sadržaja bakra.

Pokazano je da se zavisnost širine optički zabranjene zone od atomskog udela bakra u sastavu stakla može opisati linearnom funkcijom:

$$E_g = -0,0095 \cdot x + 1.48 \text{ (eV)} \quad (11)$$

gde je x – sadržaj bakra u at %.

#### 4. ZAKLJUČAK

Na osnovu ranije utvrđene eksperimentalne vrednosti za širinu optički zabranjene zone za staklo  $As_{38,5}Se_{54}I_{7,5}$  metodom ekstrapolacije zajedničkog linearnog dela krivih  $\alpha=f(\lambda)$  za uzorke različite debljine, odabrani su odgovarajući analitički izrazi za kalkulaciju ove veličine pri vrednosti koeficijenta apsorpcije reda veličine  $10^2 \text{ cm}^{-1}$ . Time je omogućena procena širine optički zabranjene zone i kod uzoraka kod kojih nije moguće primeniti standardne metode Štukea ili linearne ekstrapolacije. Metod je neposredno primenjen korišćenjem programskog paketa TABLE2CURVE, a na eksperimentalne rezultate dobijene za stakla iz sistema  $Cu_xAs_{50}Se_{50-x}$  (za x=5, 10 i 15 at%). Utvrđena je linearna zavisnost širine optički zabranjene zone od sadržaja bakra u materijalu i određeni su odgovarajući analitički parametri. Na osnovu toga može se proceniti da se izmenom sastava širina optičkog gepa u ovom poluprovodničkom sistemu može podešavati u intervalu od 1.48 do 1.34 eV.

#### Napomena:

Rad je delimično je finansiran sredstvima Ministarstva za nauku i zaštitu životne sredine Republike Srbije u okviru projekta »Amorfni i nanostrukturni materijali i keramike«, br.1812.

#### LITERATURA

- [1] J. Tauc, *Optical Properties of Solids*, F. Abeles (ed.), North-Holland, Amsterdam, 1970.
- [2] J.J. Stuke, *J.Non-cryst. Solids*, 4, 1, 1970.
- [3] N.F. Mott, E.A. Davis, *Electronic Processes in Non-Crystalline Materials*, Clarendon Press, Oxford, 1979.
- [4] A. Feltz, *Amorphe und Glassartige Anorganische Festkörper*, Akademi – Verlag – Berlin, 1983.
- [5] TableCurve<sup>th</sup> 2D, Windows v2.02, Jandel Scientific, Copyright 1989-1994, AISN Softwarea
- [6] P.R. Bevington, "Data Reduction and error analysis for the physical sciences", McGraw-Hill, New York, 1969.
- [7] S.R. Lukić, D.M. Petrović S.J. Skuban, Abstract Book - 4<sup>th</sup> European East-West Conference and Exhibition on Materials and Process, St. Petersburg, F-38, 1993.

**Abstract:** This paper presents the analysis of research with the aim of determine the analytical method, which would allow the determination of optical gap of semiconducting glasses, in those cases when experimental data are such that neither Stuke's method nor linear extrapolation of dispersion of refractive index cannot be applied. Relevant functions and approach based on analytical analysis of experimental data by using the program package "TableCurve<sup>th</sup> 2D" are presented. Optical gap of amorphous chalcogenides of type was determined. It was noticed that the value of this parameter is between 1.34 eV and 1.48 eV and that its value depends on copper content in glass composition.

#### ANALYTICAL PROCEDURE OF DETERMINING THE OPTICAL GAP OF AMORPHOUS SEMICONDUCTORS

Svetlana R. Lukić, Dragoslav M. Petrović,  
Vesna B. Petrović, Mirjana Šiljegović