

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПОД ДАВЛЕНИЕМ КРАЯ ПОЛОСЫ ПОГЛОЩЕНИЯ ПОЛУПРОВОДНИКОВ В КАМЕРЕ С АЛМАЗНЫМИ НАКОВАЛЬНЫМИ

Куряева Р. Г., Киркинский В. А., Фурсенко Б. А.

Представлена установка для съемки спектров оптического поглощения от микрообразцов при высоких давлениях. Исследован коэффициент поглощения  $\text{AgAsS}_2$  как функция длины волны падающего света в интервале 400—800 нм при различных давлениях до 5.0 ГПа. Установлено, что длинноволновый край поглощения подчиняется экспоненциальному закону, а более высокоэнергетическая часть — зависимости  $\alpha^2(h\nu)$ . Под действием давления край поглощения смещается в красную область. В его поведении выявлены нарушения монотонности, свидетельствующие о фазовых переходах в кристаллическом  $\text{AgAsS}_2$  при давлениях 1.3—1.4, 2.0, 2.5, 3.0—3.2, 3.7—3.9, 4.2 ГПа. Барический коэффициент смещения края полосы поглощения в области прямых межзонных переходов  $-[d(h\nu)/dP] \cdot 10^2$  составляет  $(4.6 \pm 0.3)$ ,  $(4.3 \pm 0.3)$ ,  $(9.0 \pm 0.4)$ ,  $(5.0 \pm 0.4)$ ,  $(7.6 \pm 0.5)$ ,  $(12.5 \pm 0.5)$ ,  $(7.2 \pm 0.6)$  эВ/ГПа в областях давлений 0—1.3, 1.3—2.0, 2.0—2.5, 2.5—3.1, 3.1—3.8, 3.8—4.2, 4.2—5.2 ГПа соответственно.

Аппараты с алмазными наковальнями дают возможность не только визуально наблюдать за поведением веществ под давлением, но и изучать их оптические свойства, в частности край поглощения полупроводников, позволяющий получать информацию об изменении зонной и кристаллической структуры соединений.

В лаборатории на основании сконструированного ранее аппарата с алмазными наковальнями-окнами [1, 2] создана установка для съемки спектров оптического поглощения от микрообразцов в видимом диапазоне длин волн, позволяющая получать спектры с разрешением 2.0—0.2 нм в спектральном интервале 800—400 нм при величине щели монохроматора 0.1 мм. Блок-схема установки и оптическая схема фотометрической насадки показаны на рис. 1, 2.

Для фотометрирования использовались отделенные по плоскости спайности тонкие ( $\sim 1$  мкм) монокристаллические микрообразцы полупроводникового материала. Толщину образца при атмосферном давлении определяли с помощью поляризационно-интерференционного микроскопа МРІ-5. Неопределенность по толщине составляла  $\pm 0.13$  мкм. Сжатие образца проводилось в прокладке из нержавеющей стали в гидростатических условиях. Образец помещался в отверстие прокладки на наковальне, заполненное передающей давление жидкостью — смесью метанол—этанол 4 : 1. Величину давления определяли по смещению  $R_1$ -линии люминесценции рубина, помещенного в отверстие прокладки рядом с образцом. Неопределенность по давлению составляла  $\pm 0.1$  ГПа.

Съемка спектров велась в поляризованном и неполяризованном свете относительно методом. В качестве эталона использовалась передающая давление жидкостью, окружающая образец. Пропускание рассчитывалось по формуле  $T = I/I_0$ , где  $I$  — интенсивность света, прошедшего через образец,  $I_0$  — интенсивность света, прошедшего через эталон. Для учета потерь на отражение при построении графиков использовали относительную величину пропускания  $T_0/T$ , где  $T_0$  — максимальное пропускание образца в исследуемом спектральном диапазоне. Значение  $\ln [(T_0/T) \cdot 10^4]$  соответствует коэффициенту поглощения  $\alpha$  (в  $\text{см}^{-1}$ ) при всех давлениях, поскольку для опытов отбирались тонкие пла-

стины  $\sim 1$  мкм, изменением толщины которых под действием давления можно было пренебречь.

В данной работе приведены результаты исследования под давлением спектров поглощения серебряной сульфосоли мышьяка  $\text{AgAsS}_2$ , синтетического смитита.  $\text{AgAsS}_2$  — полупроводниковое соединение со сложной структурой, пространственной группой  $C_{2h}^6$  ( $a=17.23$ ,  $b=7.78$ ,  $c=15.19$ ,  $\beta=101^\circ 12'$  и  $Z=24$ ). Структуру  $\text{AgAsS}_2$  можно представить состоящей из структурных группировок  $\text{As}_3\text{S}_6$ , в которых каждый третий атом серы принадлежит двум атомам мышьяка, связанных посредством атомов серебра в двойные слои [3]. Смитит является удобным и интересным объектом исследования, так как край собственного поглощения  $\text{AgAsS}_2$  при атмосферном давлении находится вблизи 550 нм [4] — далеко от длинноволнового края исследуемого спектрального диапазона, что позволяет наблюдать смещение края полосы поглощения в достаточно большом интервале давлений. Наличие фазовых переходов под давлением в соединениях  $\text{ABX}_2$  — электронных аналогах  $\text{AgAsS}_2$  [5], дает основание полагать, что под давлением и в  $\text{AgAsS}_2$  возможны полиморфные превращения.

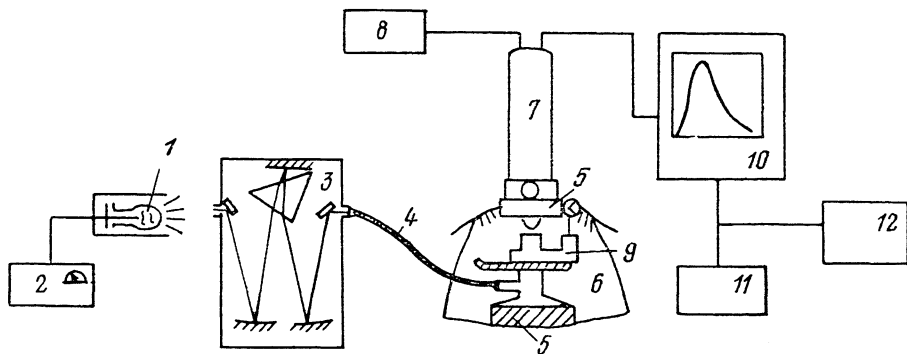


Рис. 1. Блок-схема установки для съемки спектров оптического поглощения от микрообразцов.

1 — лампа накаливания, 2 — блок питания лампы, 3 — зеркальный монохроматор SPM-2 с призмой из флинового стекла, 4 — волоконный световод, 5 — микроскоп ЛЮМАН-ИЗ, 6 — светозащитная шторка, 7 — фотометрическая насадка ФМЭЛ-1А, 8 — высоковольтный блок питания ФЭУ, 9 — аппарат сверхвысокого давления с алмазными наковальными-окнами, 10 — компенсационный самописец, 11 — источник опорного напряжения для дополнительного реохорда самописца, 12 — комбинированный цифровой прибор.

Спектр краевого поглощения  $\text{AgAsS}_2$  исследовался подробно ранее [6] при атмосферном давлении, где показано, что в этом полупроводниковом соединении имеют место прямые и непрямые межзонные переходы, определены значения энергий этих переходов и энергии фононов, принимающих участие в поглощении. Под давлением  $\text{AgAsS}_2$  исследовался до 0.5 ГПа [7], где определены барические коэффициенты энергий прямых и непрямых межзонных переходов  $dE^u/dP = -5.6 \cdot 10^{-2}$  эВ/ГПа,  $dE^u/dP = -2.0 \cdot 10^{-2}$  эВ/ГПа.

На рис. 3 приведены спектры поглощения смитита в координатах  $\alpha - h\nu$ , снятые в неполяризованном свете при разных давлениях до 5.0 ГПа с помощью камеры высоких давлений с алмазными наковальными-окнами и спектральной установки, представленной на рис. 1, 2. Под действием давления край поглощения смещается в красную область. Практически при всех давлениях спектры усложняются наличием интерференционных полос.

Анализ спектров показал, что при значениях коэффициента поглощения  $\alpha > (1.7 \pm 0.3) \cdot 10^4 \text{ см}^{-1}$  при всех давлениях экспериментальные точки хорошо ложатся на прямую графика зависимости  $\alpha^2$  от  $h\nu$ , а при значениях  $\alpha < (1.7 \pm 0.3) \cdot 10^4 \text{ см}^{-1}$  краевое поглощение подчиняется экспоненциальному закону. По-видимому, на всех спектрах есть второй экспоненциальный участок, который можно выделить, как это показано на рис. 4, для спектров, снятых при давлениях 0—1.0 ГПа, несмотря на интерференционную бахромку.

Для анализа поведения под давлением края фундаментального поглощения  $\text{AgAsS}_2$  построены изобсорбционные зависимости  $h\nu_{\alpha=\text{const}}(P)$  (рис. 5). На кривой

для  $\alpha = 3 \cdot 10^4 \text{ см}^{-1}$ , отражающей смещение края полосы поглощения в области прямых межзонных переходов, при давлениях 1.3—1.4, 2.0, 2.5, 3.0—3.2, 3.7—3.9, 4.2 ГПа выявлены нарушения монотонности, которые проявляются либо в виде скачкообразного смещения края полосы поглощения в пределах 0.01—0.03 эВ, либо в виде изломов на кривой. В областях давлений 0—1.3, 1.3—2.0, 2.0—2.5, 2.5—3.1, 3.1—3.8, 3.8—4.2, 4.2—5.2 ГПа барический коэффициент смещения края полосы поглощения в области прямых межзонных переходов  $-[d(h\nu)/dP] \cdot 10^2$  составляет соответственно  $(4.6 \pm 0.3)$ ,  $(4.3 \pm 0.3)$ ,  $(9.0 \pm 0.4)$ ,  $(5.0 \pm 0.4)$ ,  $(7.6 \pm 0.5)$ ,  $(12.5 \pm 0.5)$ ,  $(7.2 \pm 0.6)$  эВ/ГПа. На изобсорбционной кривой  $h\nu_{\alpha=1. \dots 10^4} (P)$ , характеризующей смещение спектров в области

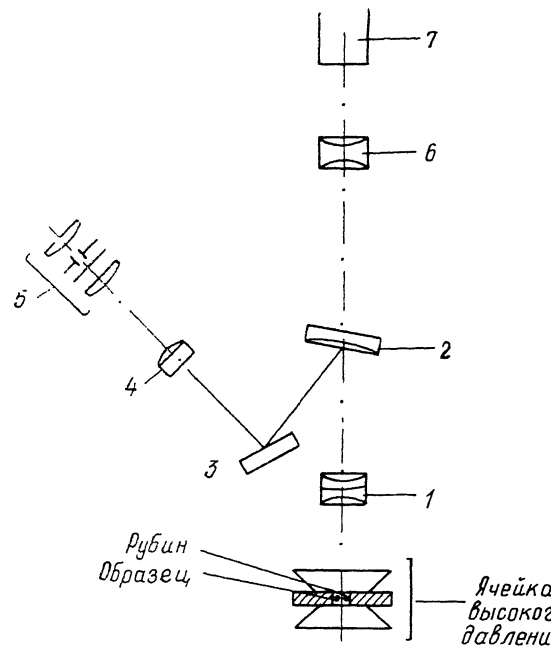


Рис. 2. Оптическая схема фотометрической насадки ФМЭЛ-1А.

Объектив микроскопа 1 проецирует изображение объекта в плоскость сменного зеркала 2. Зеркала 2, 3 и ахроматический объектив 4 переносят изображение в фокальную плоскость окуляра 5, туда же проецируется изображение объекта с диафрагмой-зондом на фотокатод фотоэлектронного умножителя 7 попадает излучение только с этого участка, направленное широким пучком с помощью отрицательной линзы 6. Благодаря наличию в ФМЭЛ-1А сменных световых зондов 0.1, 0.5, 1.5 мм, величина фотометрируемого участка может составлять соответственно 5, 25, 75 мкм при увеличении объектива 20.

экспоненциального края, аномалии наблюдаются при тех же давлениях. В поведении края поглощения кристаллического  $\text{AgAsS}_2$  под действием давления обнаружен гистерезис до 0.3 ГПа.

Скачкообразные смещения края полосы поглощения смитита при давлениях 1.3—1.4, 3.0—3.2, 3.7—3.9 ГПа, по крайней мере в 5 раз превышающие ширину полосы спектра, определяемую характеристикой монохроматора SPM-2, наряду с явлением гистерезиса позволяют интерпретировать наблюдаемые эффекты как фазовые переходы I рода. Изломы на изобсорбционных кривых при давлениях 2.0, 2.5, 4.2 ГПа можно объяснить либо сменой типа зон, принимающих участие в поглощении, либо фазовыми превращениями. Сказать что-либо о смещении зон под давлением не представляется возможным, так как ничего не известно о зонной структуре  $\text{AgAsS}_2$ . Заслуживает внимания исследование поведения под давлением экспоненциальной части спектров поглощения смитита.

Ранее в работе [8] был проведен анализ аномального поведения экспоненциального края поглощения различных соединений при фазовых переходах, происходящих под действием температуры. Показано, что в окрестностях фазового перехода, кроме известного скачка, вдоль оси энергии фотона может

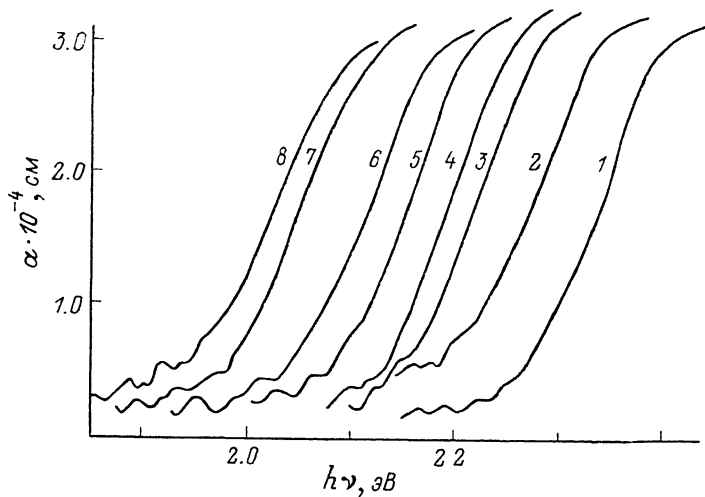


Рис. 3. Зависимость коэффициента поглощения  $\alpha$  от энергии падающего фотона  $h\nu$  при различных давлениях.

$P$ , ГПа: 1 — 0, 2 — 1.0, 3 — 2.0, 4 — 2.5, 5 — 3.2, 6 — 3.9, 7 — 4.5, 8 — 4.9.

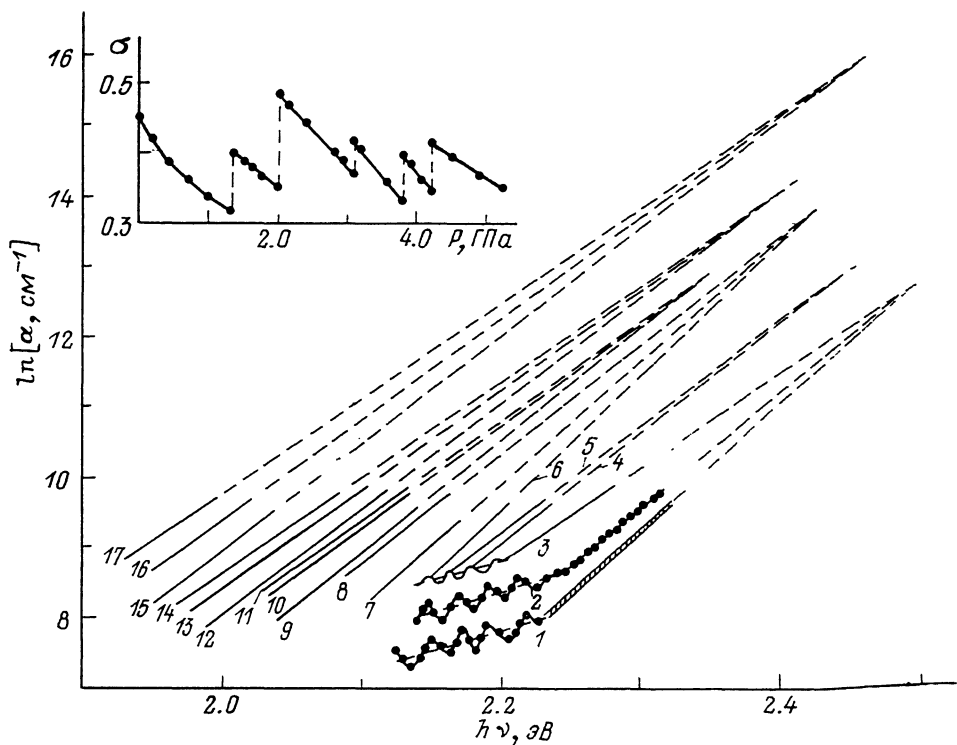


Рис. 4. Зависимость  $\ln \alpha$  от  $h\nu$  при различных давлениях.

$P$ , ГПа: 1 — 0, 2 — 0.2, 3 — 1.0, 4 — 1.4, 5 — 1.6, 6 — 2.0, 7 — 2.5, 8 — 2.9, 9 — 3.2, 10 — 3.5, 11 — 3.6, 12 — 3.9, 13 — 4.1, 14 — 4.2, 15 — 4.5, 16 — 4.9, 17 — 5.2. На вставке — барическое поведение параметра  $\sigma$ . Штриховкой показана удвоенная ширина полосы спектра, определяемая характеристикой монохроматора.

иметь место скачок вдоль оси коэффициента поглощения и скачкообразное изменение наклона кривой поглощения. Вклады от этих изменений в суммарное смещение изобсорбционной кривой могут быть одного порядка, а их соотношение таким, что аномалии края поглощения при фазовых переходах могут выражаться как скачкообразным смещением изобсорбционной кривой, так и простым изменением ее наклона. В работе приведены расчетные формулы, позволяющие оценить величину каждой из аномалий и результирующий скачок края поглощения.

Поведение экспоненциального края кривых поглощения смитита в интервалах давлений 0—1.3, 1.4—2.0, 2.0—3.1, 3.2—3.8, 3.9—4.2, 4.2—5.2 ГПа подчиняется правилу, аналогичному правилу Урбаха, установленному для спектров, снятых при разных температурах. Это означает не только выполнение для коэффициента поглощения соотношения  $\alpha = \alpha_0 \exp(\sigma/kT)(h\nu - E_0)$  (где  $\alpha_0$ ,  $E_0$  — постоянные,  $\sigma$  — функция, определяющая наклон края), но и выполнение условия, что кривые поглощения, снятые на образцах, подверженных

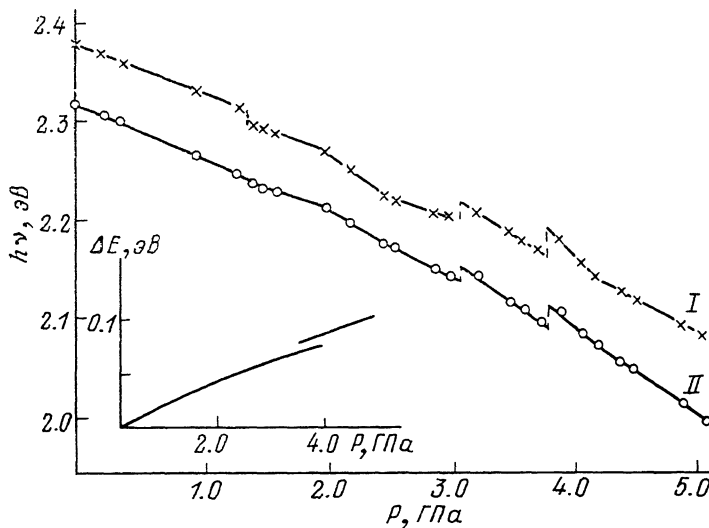


Рис. 5. Зависимость  $h\nu_{\alpha=\text{const}}(P)$  при различных значениях коэффициента поглощения  $\alpha$ ,  $\text{см}^{-1}$ : I —  $3 \cdot 10^4$ , II —  $1.44 \cdot 10^4$ . На вставке — барическое смещение интерференционных полос.

какому-либо внешнему воздействию (температуры или давления), представленные на полулогарифмической диаграмме  $\ln \alpha - h\nu$ , дают семейство прямых, сходящееся в «узел» в точке  $E_0, \ln \alpha_0$  [9, 10].

Для  $\text{AgAsS}_2$  на диаграмме  $\ln \alpha - h\nu$  (рис. 4) выделяется несколько групп сходящихся прямых, соответствующих вышеперечисленным интервалам давлений (0—1.3, 1.4—2.0, 2.0—3.1, 3.2—3.8, 3.9—4.2, 4.2—5.2 ГПа), координаты точек сходимости которых различны. Такой вид диаграммы соответствует виду, предсказанному на основании анализа поведения края полосы поглощения при фазовых переходах, происходящих под воздействием температуры [8] и наблюдаемому для полупроводниковых соединений  $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{VI}}$  и  $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{III}}\text{C}_2^{\text{VI}}$ , в которых фазовые переходы и сопутствующие им изменения  $E_0, \ln \alpha_0$  происходили под действием давления [11].

Из рис. 4 видно, что в окрестностях предполагаемых фазовых превращений наблюдаются все упомянутые выше аномалии: скачок вдоль оси энергии фотона, скачок вдоль оси коэффициента поглощения и скачкообразное изменение наклона кривой поглощения. Результирующие скачки края поглощения в окрестностях давлений с аномальным поведением  $E_0, \ln \alpha_0, \sigma$  рассчитаны по предположенной в работе [8] формуле

$$-\Delta(h\nu_{\alpha=\text{const}}) = -(h\nu - h\nu') = \beta\eta^2 + \gamma\eta^2 + \ln(\alpha_0/\alpha)\delta\eta^2 - (\sigma/kT)\gamma\delta\eta^4,$$

где  $\beta\eta^2 = -\Delta E_0 = (E'_0 - E_0)$  — вклад от аномалии  $E_0$ ,  $\gamma\eta^2 = (kT/\sigma)(\ln \alpha_0 - \ln \alpha'_0)$  — вклад от аномалии  $\alpha_0$ ,  $\ln(\alpha_0/\alpha)\delta\eta^2 = \ln(\alpha_0/\alpha)(kT/\sigma - kT/\sigma')$  — вклад от ано-

Параметры	P, ГПа				
	1.4–1.5	2.0	3.0–3.2	3.7–3.9	4.2
$E_0$ , эВ	2.5	2.46	2.43	2.35	2.42
$E'_0$ , эВ	2.46	2.43	2.35	2.42	2.465
$\ln \alpha_0$	12.75	13.05	13.8	12.85	14.3
$\ln \alpha'_0$	13.05	13.8	12.85	14.3	16.0
$\sigma$	0.32	0.35	0.37	0.33	0.345
$\sigma'$	0.40	0.485	0.42	0.40	0.415
$\beta\gamma^2$ , эВ	-0.04	-0.03	-0.08	0.07	0.045
$\gamma\gamma^2$ , эВ	-0.024	-0.055	0.066	-0.113	-0.127
$\ln(\alpha_0/\alpha)\delta\gamma^2$ , эВ	0.05	0.07	0.035	0.045	0.06
$(\sigma/kT)\gamma\delta\gamma^4$ , эВ	-0.005	-0.015	0.008	-0.02	-0.021
$\Delta(h\nu)$ , эВ (вычисл.)	-0.009	0	0.013	0.022	-0.001
$\Delta(h\nu)$ , эВ (эксперимент.)	-0.01	0	0.015	0.025	0

малии  $\sigma$ ,  $(\sigma/kT)\gamma\delta\gamma^4$  — добавка второго порядка,  $h\nu$ ,  $E_0$ ,  $\alpha_0$ ,  $\sigma$  — значения параметров до фазового перехода,  $h\nu'$ ,  $E'_0$ ,  $\alpha'_0$ ,  $\sigma'$  — значения параметров после фазового перехода. Полученные значения представлены в таблице.

Аномальное поведение  $E_0$ ,  $\alpha_0$  и  $\sigma$  в окрестностях давлений, при которых наблюдаются изломы и смещения на изобсорбционных кривых, хорошее согласие скачков урбаховского края, полученных из графика (рис. 5) и рассчитанных по приведенной выше формуле, наряду с явлением гистерезиса и изменениями в спектрах комбинационного рассеяния свидетельствуют в пользу фазовых переходов I рода в  $\text{AgAsS}_2$  под давлением. Последнее не исключает и смену типа зон, принимающих участие в поглощении. Такое явление может иметь место при деформационных полиморфных превращениях, не требующих разрыва связей между соседними атомами. Не нашел отражения на полулогарифмической диаграмме (рис. 4) излом на изобсорбционной кривой (рис. 5) при 2.5 ГПа, хотя спектры КР говорят о структурных изменениях в этой области давлений. Это, по-видимому, связано с небольшими отклонениями параметров  $E_0$ ,  $\alpha_0$  и  $\sigma$ , соизмеримыми с возможностями метода экстраполяции.

На спектрах исследовалось смещение интерференционной картины. По мере увеличения давления интерференционные полосы сдвигаются по плавной кривой в длинноволновую область. Только одно явное нарушение монотонности кривой наблюдается в интервале давлений 3.8–4.1 ГПа (см. вставку на рис. 5), что указывает на скачкообразное изменение толщины образца или показателя преломления.

Исследование  $\text{AgAsS}_2$  в поляризованном свете проводилось на свежесколотых по плоскости спайности {100} образцах. Кристаллографическая ось  $\mathbf{b}$  кристалла лежит в плоскости скола. Во всем интервале давлений значения энергий межзонных переходов в поляризации  $\mathbf{E} \parallel \mathbf{b}$  больше, чем в поляризации  $\mathbf{E} \perp \mathbf{b}$ . Разность энергий ( $E_{\parallel} - E_{\perp}$ ) изменяется в пределах 0.03–0.02 эВ с тенденцией уменьшения по мере увеличения давления в пределах определенной фазы.

Таким образом, представленная спектральная установка позволяет проводить исследование фундаментального края поглощения полупроводников при высоком давлении в видимой области спектра. Аномальное поведение края полосы поглощения является, по-видимому, типичным для соединений, в которых под действием давления или температуры происходят полиморфные превращения. Выявление таких аномалий может служить одним из методов регистрации фазовых переходов.

Авторы выражают благодарность Ж. Н. Федоровой за предоставленные образцы синтетического смитита.

#### Список литературы

- [1] Фурсенко Б. А., Литвин Ю. А., Кропачев В. Д., Холдеев О. В. // Приборы и техника эксперимента. 1984. № 5. С. 174–178.

- [2] Fursenko B. A., Kirkinsky V. A., Kuryaeva R. G., Kuroedov A. V. // Proc. XI AIRAPT Int. Conf. «High pressure science and technology». Kiev, 1989. V. 2. P. 34—37.
- [3] Hellner E., Burzlaff H. // Naturwiss. 1964. V. 51. P. 35—36.
- [4] Wehmeier F. H., Laudise R. A., Shilver J. W. // Mat. Res. Bull. 1968. V. 51. P. 35—41.
- [5] Тонков Е. Ю. Фазовые превращения соединений при высоком давлении. М., 1988. 357 с.
- [6] Головач И. И., Сливка В. Ю., Довгошей Н. И., Сырбу Н. Н., Богданова А. В., Головей М. И. // ФТП. 1975. Т. 9. В. 7. С. 1260—1264.
- [7] Герзанич Е. И., Головач И. И., Головей М. И., Богданова А. В., Добрянский С. А., Довгошей Н. И. // ФТП. 1974. Т. 8. В. 12. С. 2320—2323.
- [8] Заметин В. И., Якубовский М. А., Рабкин Л. М. // ФТТ. 1979. Т. 21. В. 2. С. 491—498.
- [9] Kurik M. V. // Phys. St. Sol. (a). 1971. V. 8. N 1. P. 9—13.
- [10] Аллахвердиев К. Р., Мамедов Т. Г., Субботин С. И., Шукюров М. М. // ФТТ. 1986. Т. 28. В. 6. С. 1824—1829.
- [11] Аллахвердиев К. Р., Мамедов Т. Г., Тагиев М. М. // Физика и техника высоких давлений. Киев, 1988. № 28. С. 3—10.

Институт геологии и геофизики  
им. 60-летия Союза ССР  
СО АН СССР  
Новосибирск

Получена 3.09.1990

Принята к печати 19.02.1991