

ФОТОПРОВОДИМОСТЬ ХАЛЬКОГЕНИДНЫХ СТЕКЛООБРАЗНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВ СИСТЕМЫ $Se_{95}As_5$, СОДЕРЖАЩИЕ ПРИМЕСИ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ АТОМОВ (Sm)

А. И. ИСАЕВ, С. И. МЕХТИЕВА, Р. И. АЛЕКПЕРОВ, Н. З. ДЖАЛИЛОВ

*Институт Физики им. академика Г.М. Абдуллаева НАН Азербайджана
AZ 1143, Баку, пр. Г. Джавида, 33*

Aparılmış tədqiqatlar nəticəsində müəyyən olunmuşdur ki, samarium aşqarlı şüşəvari halkogenid yarımqeçirici (ŞHY) $Se_{95}As_5$ sistemlərində fotoqeçiriciliyin xüsusiyyətləri yüklü defektlər modeli ilə izah olunur (mənfi effektiv korrelyasiya enerjili U^- mərkəzlərlə). D^+ və D^- mərkəzlərə uyğun gələn elektron halların energetik vəziyyəti (səviyyələr A^+ və A^-), onların termik (T^+ və T^- səviyyələr) və optik keçidlərə (O^+ və O^- səviyyələr) uyğun gələn həyəcanlaşmış halları (bir elektronlu D^0 defektlər) müəyyən olunmuşdur. Effektiv korrelyasiya (U_{ef}) və polaron relaksasiya enerjilərinin (W^+ və W^-) qiymətləri ($U_{ef} = -0.65$ eV; $W^+ = 0.45$ eV and $W^- = 0.45$ eV) təyin olunmuşdur.

В результате проведенных исследований установлено, что особенности фотопроводимости ХСП системы $Se_{95}As_5$ содержащие примеси РЗЭ (самария) удовлетворительно объясняется в рамках модели собственных заряженных дефектов (U^- - центры с отрицательной эффективной энергией корреляции электронов). Установлено энергетическое положение электронных состояний в запрещенной зоне соответствующий D^+ и D^- - центров (уровни A^+ и A^-), их возбужденному состоянию (D^0 - дефекты содержащие одного электрона), соответствующие термическим (уровни T^+ и T^-) и оптическим переходам (уровни O^+ и O^-). Определены такие важные параметры модели, как величина эффективной корреляционной энергии $U_{эф}$ для VAP D^+ и D^- и энергии поляронной релаксации W^+ и W^- , которые составляют: $U_{эф} = -0,65$ эВ; $W^+ = 0,45$ эВ и $W^- = 0,45$ эВ.

As a result of the lead researches it is established, that features of photoconductivity CGS of system $Se_{95}As_5$ containing impurity REE (Sm) well speaks within the limits of model own charged defects (U^- -the centers with negative effective energy of correlation electrons). Power position of electronic conditions in the forbidden zone corresponding D^+ and D^- the centers (levels A^+ and A^-), to their raised condition (D_0 -defects containing one electron) corresponding thermal (levels T^+ and T^-) and to optical transitions (levels O^+ and O^-) is established. Such important parameters of model as for VAP D^+ and D^- and energy polaron relaxations W^+ and W^- which make sizes of effective correlation energy U_{ef} are certain: $U_{ef} = -0.65$ eV; $W^+ = 0.45$ eV and $W^- = 0.45$ eV

Халькогенидные стеклообразные полупроводники (ХСП), обладают рядом свойств присущих только этим материалам, в частности, обладают способностью изменять свою электрические, фотоэлектрические и оптические свойства под действием света, что делает указанного материала перспективными для использования в различных устройств микро и оптоэлектронике [1-3]. Преимущество ХСП материалов обусловлено еще с тем, что у них большинство электронных свойств контролируется заряженными собственными дефектами (U^- - центрами с отрицательной эффективной энергией корреляции электронов) [2,4], концентрация которых можно контролировать введением примесных атомов проявляющиеся в виде заряженных центров, что позволяет существенно улучшить параметры переноса электрического заряда и фоточувствительности [5-10].

ХСП содержащие редкоземельные элементы (РЗЭ) в качестве примесей больше всего привлекает интерес исследователей [11-14]. Это связано с тем обстоятельством, что примеси РЗЭ проявляются, в основном, в виде заряженных центров и должны влиять на концентрацию U^- - центров, что в свою очередь должны отражаться на электронных свойствах. Кроме этого введением указанных примесей в запрещенной зоне ХСП образуются состояния, обусловленные 4f состояниями ионов РЗЭ, и в этом случае оптическая ширина запрещенной зоны ХСП будет перекрывать по энергии максимально возможное число переходов, разрешенных для иона РЗЭ (Sm), что приводит к существенному изменению его оптических, фотоэлектрических и электрических свойств [15,16]. Понимания механизмов электронных процессов, ответственных за выше перечисленные особенности

требует исследования процессов генерации и рекомбинации носителей заряда, что очень важно для проверки перспективность материала для оптоэлектронных целей.

С целью получения информации о механизме процессов генерации и рекомбинации носителей заряда, в частности, о роли локальных электронных состояний в этих процессах проведены исследования стационарной фотопроводимости ХСП системы $Se_{95}As_5$ содержащие примеси самария. Выбор указанного состава обусловлен тем обстоятельством, что он как по структуре, так и по электронным свойствам более стабилен [17].

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА И ИЗГОТОВЛЕНИЯ ОБРАЗЦОВ

Синтез ХСП состава $Se_{95}As_5$ примесью самария осуществлялся сплавлением соответствующих количеств химических элементов особой чистоты в вакуумированных кварцевых ампулах при температурах выше 900°C во вращающейся печи с последующим охлаждением в режиме выключенной печи. Примесь вводилась в процессе синтеза, концентрация ее лежала в пределах $0,001 \div 1$ ат %.

Образцы для измерений имели структуру типа «сэндвич» и представляли собой слои толщиной 1- 5 мкм, приготовленные термическим испарением в вакууме при остаточном давлении 10^{-6} мм рт. ст. В качестве подложек использовались полированные стеклянные подложки, на которые предварительно наносился нижний электрод из алюминия или In_2O_3 . Верхним электродом служила полупрозрачная пленка из алюминия, напыленная в вакууме на слой исследуемого материала. Химический состав в пленки принимались,

так же как и в навеске. Температура образцов контролировалась с помощью термомпары.

Спектральная зависимость стационарной фотопроводимости измерено в интервале 1,0 – 2,4 эВ энергий падающего фотона. Измерения фото и темнового тока проводились электрометрическим усилителем У5-11. Данные стационарной фотопроводимости нормированы на постоянное число фотонов при каждом значении энергии.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Спектральное распределение стационарной фотопроводимости в ХСП системе

Se₉₅As₅ содержащей примеси самария показано на рис. 1а. На рис. 1б показаны кривые спектрального распределения стационарной фотопроводимости ХСП системы Se₉₅As₅ в отсутствие (кр.1) и при наличии (кр.2) светового возбуждения из области фундаментального поглощения. На рис.2 представлено спектральное распределение коэффициента оптического поглощения.

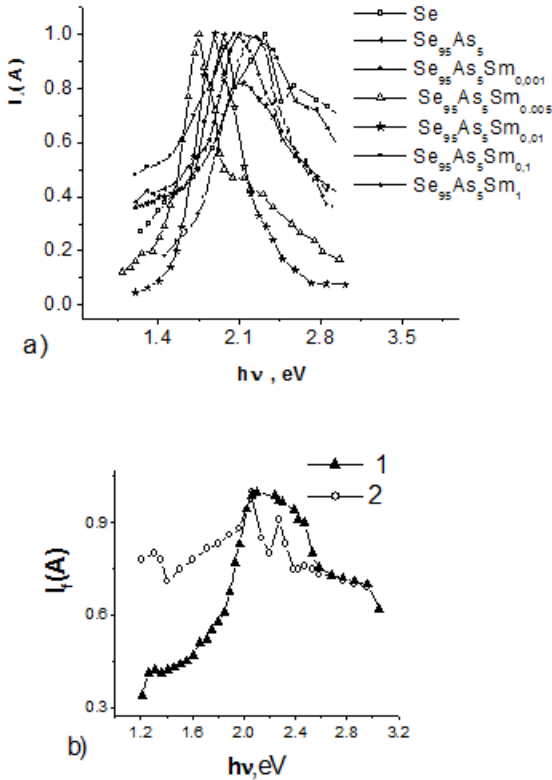


Рис. 1 Спектральное распределение стационарной фотопроводимости в ХСП системе Se₉₅As₅ содержащей примеси самария (а); кривые спектрального распределения стационарной фотопроводимости ХСП системы Se₉₅As₅ в отсутствие (кр.1) и при наличии (кр.2) светового возбуждения из области фундаментального поглощения (б)

Сравнение рис.1 и 2 показывает, что с ростом энергия падающего фотона фототок возрастает от нуля и проходит через максимум при определенном умеренном поглощении и снова падает, тогда как коэффициент поглощения продолжает расти. Такое поведение спектрального распределения, по-видимому, обусловлено тем, что при больших значениях энергий светового фотона генерация носителей ограничивается

узким поверхностным слоем образца и ток определяется поверхностной рекомбинацией.

Как видно из рис.1б спектральное распределение стационарной фотопроводимости ХСП системы Se₉₅As₅ имеет три излома при энергиях падающего фотона 1,3; 1,7; 1,8 и 1,9 эВ, причем излом при 1,3 эВ ярко проявляется в образцах, подвергнутых световому возбуждению (рис. 1б).

С целью установления механизма рекомбинации исследованы температурные зависимости фототока и люксаметрные характеристики. Показано, что при высоких температурах фототок экспоненциально уменьшается с ростом температуры по закону $I_{ph} \sim \exp(\Delta E_m / kT)$, где $\Delta E_m = 0,25$ эВ и линейно увеличивается с ростом интенсивности падающего света, что соответствует мономолекулярному режиму рекомбинации. При уменьшении температуры фотопроводимость проходя через максимум экспоненциально уменьшается по закону $I_{ph} \sim \exp(-\Delta E_b / kT)$, где $\Delta E_b = 0,30$ эВ. В этом участке фототок пропорционален корню квадратному из интенсивности падающего света, т. е. реализуется биомолекулярный режим рекомбинации.

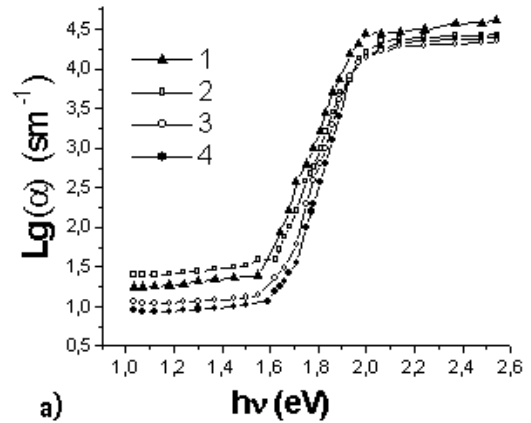


Рис.2. Спектр коэффициента оптического поглощения системы Se₉₅As₅, легированной самарием (0,001-1at%). 1- Se₉₅As₅, 2 - Se₉₅As₅Sm_{0,005}, 3 – Se₉₅As₅Sm_{0,6}, 4 - Se₉₅As₅Sm₁

Согласно [18-19], такие особенности фотопроводимости объясняется существованием в запрещенной зоне полупроводника два набора дискретных уровней захвата, расположенные в разных сторонах от уровня Ферми. Предполагая, что рекомбинация происходит между носителями, захваченными на один из наборов уровней в щели, и свободными носителями в зонах, для энергии активации получены формулы:

$$\Delta E_m = (E_D - E_V) - E_{\sigma},$$

$$\Delta E_b = (E_A - E_V) / 2 \tag{1}$$

где E_D и E_A – энергии донороподобных и акцептороподобных уровней выше и ниже уровня Ферми, E_V – энергия края валентной зоны и E_σ – энергия активации темновой проводимости. При E_σ = 1 эВ вычислены энергии состояний в щели относительно валентной зоны и получены значения: E_D – E_V = 1.25 эВ и E_A – E_V = 0,60 эВ.

Как видно из рис. 1а по сравнению с аморфным селеном фоточувствительность ХСП системы Se₉₅As₅ высокая при энергиях падающего фотона меньше, чем оптическая ширины запрещенной зоне (E_g), а низкая при энергиях, превышающих E_g. Такое поведения фотопроводимости в низкоэнергетической и высокоэнергетической областях спектра связано с различием интенсивности оптических переходов в указанных областях. Действительно нами установлено [15-16], что концентрация локальных состояний увеличивается при добавке в селен мышьяка, что приводит к росту интенсивности переходов между зоной и локализованные состояния. А уменьшение фоточувствительности при энергиях падающего фотона больше, чем E_g, по-видимому, связано с увеличением интенсивности процессы захвата свободных носителей заряда ловушками, концентрация которых больше чем в аморфном селене.

Наблюдаемые особенности фотопроводимости удовлетворительно объясняется в рамках модели заряженных собственных дефектов (U⁻ - центры с отрицательной эффективной энергией корреляции электронов) [4], гипотезы о существовании которого впервые выдвинуты в работе [20] и позволяет определить некоторые параметры указанных дефектов. Дефекты такого типа возникают вследствие нарушения основного состояния химической связи, т.е. изменяется координационное число, валентность и заряд атома. Согласно [20], вследствие поляронного искажения решетки комбинация двукратно заполненных и незаполненных состояний энергетически более выгодно, чем однократно заполненные состояния. Авторы [21-22] предположили, что эти состояния по существу должны быть заряженными оборванными связями D⁺, D⁻, обычное возбужденное состояние которых есть D⁰. Дальнейшее развитие и конкретизация модели, принадлежат авторам работ [23-24], согласно которых пары заряженных дефектов являются трехкратно и однократно координированные атомы халькогена C₃⁺ и C₁⁻. Авторы [24] для таких дефектов ввели определение пары с переменной валентностью (Valence alternation pair - VAP). Благодаря отрицательному знаку корреляционной энергии состоянии с двумя электронами (D⁻) и с двумя дырками (D⁺) более выгодно чем с одним электроном или дыркой. Поэтому [20-24], U⁻ - центры представляют собой заряженные дефекты D⁺ и D⁻, которые образуются из исходных нейтральных дефектов D⁰ по реакции



Предполагается, что роль D⁻ - центров в нашем случае играют центры C₁⁻ и P₂⁻, связанные оборванными связями селена и атомами мышьяка с нарушенной координацией, соответственно. При введении в ХСП положительно заряженной примеси A⁺ (предполагается, что атомы самария, в основном, проявляются в виде положительно заряженного иона Sm³⁺) должен выполняться закон электронейтральности:

$$[A^+] + [D^+] = [D^-] \quad (3)$$

Согласно закону действующих масс количественное соотношение между концентрациями заряженных центров определяется выражением:

$$[D^+][D^-] = [D^0]^2 = \text{const} \quad (4)$$

Согласно (3) и (4) при введении положительно заряженной примеси A⁺ концентрация D⁺ - центров должна уменьшаться, а концентрации D⁻ - центров увеличиваться, что должно влиять на спектральное распределение фотопроводимости.

На рис. 3 представлены энергетические диаграммы электронных состояний, соответствующие D⁺ и D⁻ - центрам, предложенным в работе [25], где численные значения энергии соответствуют результатам наших исследований.

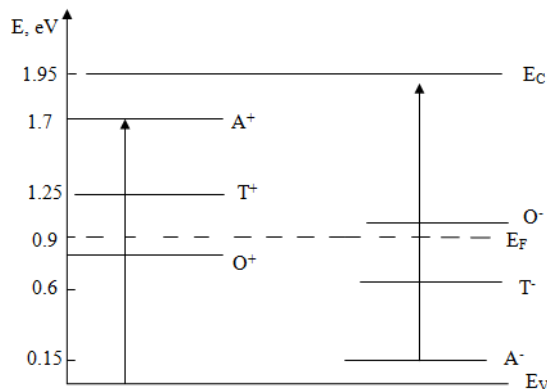


Рис.3⁷ Энергетические диаграммы электронных состояний соответствующие D⁺ и D⁻ -центрам в ХСП системе Se₉₅As₅ -содержащие примеси самария.

Уровень A⁺ и A⁻ обозначают основные состояния заряженных дефектов, а T и O возбужденное состояния для термических и оптических переходов. Линии E_v и E_c показывают край валентной зоны и зоны проводимости. Как видно из рис.1а при больших концентрациях примеси самария (больше чем 0,1 ат%) особенности спектрального распределения фотопроводимости при 1,7 эВ ослабляется, а при 1,8 и 1,9 эВ усиливается. Если учитывать, что примесь самария проявляется в виде положительно заряженных ионов и будут способствовать уменьшению плотности состояний положительно заряженных дефектов D⁺ и увеличению концентрации отрицательно заряженных дефектов D⁻, то излом при 1,7 эВ следует приписывать как результат перехода между валентной зоной и уровнем A⁺, а изломы при 1,8 и 1,9 эВ переходам с уровня A⁻ в зону проводимости. Если учитывать численные значения оптической ширины запрещенной зоны 1,95 эВ [16], то уровень A⁻ будет расположен при энергией 0,15 эВ, а уровень T⁻ при 0,60 эВ. Энергетические положения уровней T⁺ и A⁺ соответствуют значениям 1,25 и 1,7 эВ. При освещении образцов светом из области собственного поглощения (энергия фотона больше чем E_g) большинство образуемых электронов и дырок захватывается дефектами D⁺ и D⁻, вследствие чего большинство дефектов переходит в возбужденное состояние, т.е. сильно увеличивается концентрация нейтральных дефектов (D⁰ состояний). Исходя из этих соображений широкий пик наблюдаемый в образцах ХСП системы Se₉₅As₅ при энергии 1,3 эВ можно трактовать как результат перехода либо с уровня O⁺ на E_c, либо с E_v на уровень O⁻ (либо обоим типам переходов). Этот результат так же подтверждается обнаружением фотоиндуцированного поглощения в указанной области спектра[16]. Таким образом, модель пар с переменной валентностью (модель VAP) позволяет интерпретировать

большинство особенностей фотопроводимости ХСП системы $Se_{95}As_5$.

Полученные результаты так же позволяют определить такие важные параметры модели, как величина эффективной корреляционной энергии $U_{эф}$ для $VAP D^+$ и D^- (как разности энергий $T^- - T^+$) так и энергии поляронной релаксации W^+ (энергетический интервал между уровнями A^+ и T^+) и W^- (интервал между A^- и T^-), которые составляют:

$$U_{эф} = -0,65 \text{ эВ} ; W^+ = 0,45 \text{ эВ} \text{ и } W^- = 0,45 \text{ эВ}.$$

Надо отметить, что влияние примесей самария в малых концентрациях (0,001 и 0,005 ат%) не происходит в рамках модели заряженных собственных дефектов. Такое же отклонение было наблюдаемо при исследовании влияния примесей галогенов (хлора и брома) на дрейфовую подвижность ХСП системы $Se_{95}As_5$ [6-7], и объяснены с химической активностью указанных примесей в малых концентрациях, вследствие чего образуются соединения как с селеном, так с мышьяком. В результате этого уменьшается концентрация D^+ и D^- - центров. Предполагается, что примеси РЗЭ в малых

концентрациях в ХСП системы $Se_{95}As_5$ себя ведут подобным образом.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных исследований установлено, что особенности фотопроводимости ХСП системы $Se_{95}As_5$ содержащие примеси РЗЭ (самария) удовлетворительно объясняется в рамках модели собственных заряженных дефектов (U^- - центры с отрицательной эффективной энергией корреляции электронов). Установлено энергетическое положение электронных состояний в запрещенной зоне соответствующий D^+ и D^- - центров (уровни A^+ и A^-), их возбужденному состоянию (D^0 - дефекты содержащие одного электрона), соответствующие термическим (уровни T^+ и T^-) и оптическим переходам (уровни O^+ и O^-). Определены такие важные параметры модели, как величина эффективной корреляционной энергии $U_{эф}$ для $VAP D^+$ и D^- и энергии поляронной релаксации W^+ и W^- которые составляют: $U_{эф} = -0,65 \text{ эВ} ; W^+ = 0,45 \text{ эВ} \text{ и } W^- = 0,45 \text{ эВ}.$

- [1]. Электронные явления в халькогенидных стеклообразных полупроводниках . Отв. ред. К. Д. Цендин, Санкт – Петербург, с. 320, (1996).
- [2]. Keiji Tanaka. Nonlinier Optics in Glasses: How can we analyze?// Book of Abstracts 7th Int.Conf. On Solid State Chemistry. Czech Rep., Pardubice, p. 60, (2006).
- [3]. A. Zakery, S Elliott, R. J. Non-Cryst. Sol., 330, 1, (2003).
- [4]. Н. Мотт., Э. Девис. Электронные процессы в некристаллических веществах, М.. Мир, 1982.
- [5]. А.И. Исаев, Л.П. Казакова, Э.А. Лебедев, С. И Мехтиева, И.И. Ятлинко, «Способ получения халькогенидных стеклообразных полупроводников на основе Se – As».А.С.№ 1512015. Москва,(1989).
- [6]. Л.П. Казакова., Э.А. Лебедев, А.И. Исаев, С. И. Мехтиева, Н. Б. Захарова, И.И. Ятлинко, ФТП, 27, 959 (1993).
- [7]. L. P.Kazakova, E. A. Lebedev, N. B. Zakharova., I. I Yatlinko., A.I Isayev., M S. I., J. of Non – Cristalline solids 167, 65, (1994).
- [8]. A. I. Isayev, S.I. Mekhtiyeva, A. K. Rzayev, J.Turkish of Physics, 22, 263, (1998).
- [9]. S.I. Mekhtiyeva, N.I Ibraqimov, A. I. Isayev, V. Z. Zeynalov, E. A Mamedov, J. Turkish of Physics, 26, 449, (2002).
- [10]. А.И. Исаев, Л.П. Казакова, Э.А. Лебедев, С.И. Мехтиева, И.И. Ятлинко « Локальные состояния, контролирующие перенос носителей заряда в стеклообразных полупроводниках системами Se – As и влияние примесей галогенов». Сб.: Дефекты в полупроводниках. Санкт – Петербург, с. 61, (1992).
- [11]. S.G. Bishop, D. A. Turnbull, B. G. Aitken, J. of Non – Cristalline solids, 266, 867(2000).
- [12]. Н. Tamorin, M. T. Araujo, E. A. Gouveia, A.S. Gouveia Neto, J. A. Medeiros Neto, Sombra A.S.B. J. Luminese 78, 271(1998).
- [13]. H.Harada, J.Tanaka Keiji. Non-Cryst.Sol., 246,189 (1999).
- [14]. С. А. Козюхин., А. Р. Файрушин, Э. Н. Воронков ФТП, 39, 1012 (2005).
- [15]. A.I. Isayev, S.I. Mekhtiyeva, R.I. Alekperov, N.Z. Jalilov, G.K. Akberov Space charge limited currents limited in chalcogenide glass-like semiconductors of $Se_{95}As_5$ system with Sm Impurity, Chalcogenide Letters vol.5.№1 January 2008,p.11
- [16]. А.И. Исаев, С.И. Мехтиева, Н.З. Джалилов, Р.И. Алекперов, В.З.Зейналов The optical absorption of $Se_{95}As_5$ system doped by atoms of samarium, J. of Optoelectronics and Advanced Materials –RC p.368-372 vol.1 ISS.8 (2007)
- [17]. А.И. Исаев, Л.П. Казакова, Э.А. Лебедев, С. И.Мехтиева, И.И. Ятлинко. «Способ получения халькогенидных стеклообразных полупроводников на основе Se – As». А.С.№ 1512015. Москва(1989).
- [18]. C. Main, A. E Owen, Electronic and Structural Properties of Amorphous Semiconductors. Ed. P. G. LeComber. J., Mort. London: Academic Press, 17, 11 (1973).
- [19]. J. G. Simmons, G. W. Taylor. J. C: Solid State Phys. 7, 3051 (1974).
- [20]. P. W. Anderson, Phis. Rev. Lett., 34, 953 (1975).
- [21]. R.AStreet, N.F.Mott. Phis.Rev. Lett., 35, 1293 (1975).
- [22]. N. F. Mott, E. A. Davis, R. A. Street, Phil. Mag. B, 32, 961 (1975).
- [23]. M. Kastner, D. Adler, H. Fritzsche Phis. Rev. Lett., 37, 1504 (1976).
- [24]. H. Fritzsche, M. Kastner, Phil.Mag.B,37, 285(1978).
- [25]. S. R. Elliot, Physics of Amorphous Materials, 2nd ed. Longman Sci. Tech. Harlow (1990).