

## ОПТИЧЕСКИЕ КОНСТАНТЫ ТОНКИХ ПЛЕНОК ХАЛЬКОГЕНИДНЫЕ СТЕКЛООБРАЗНЫЕ ПОЛУПРОВОДНИКОВ (ХСП) СИСТЕМЫ $Se_{95}As_5$

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

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

Samarium aşqarlı şüsəvari halkogenid yarımkəçirici (ŞHY)  $Se_{95}As_5$  tərkibinin optik xassələri tədqiq olunaraq sındırma və ekstinksiya əmsallarının qiymətləri təyin olunmuşdur. Göstərilmişdir ki, bu kəmiyyətlərin samarium atomlarının konsentrasiyasından asılılığı qeyri monoton xarakter daşıyır. Belə ki, kiçik konsentrasiyalarda (0.005 at.% -ə qədər) onların qiymətləri artır, böyük konsentrasiyalarda (0.005-1 at.%) isə azalır. ŞHY  $Se_{95}As_5$  sistemlərinin struktur xassələrini, yəni yüksək koordinasiya ədədli mikrooblastların olduğunu nəzərə alaraq müəyyən olunmuşdur ki, onların optik xassələri Penna modeli ilə izah oluna bilər.

Исследованиями оптических свойств ХСП состава  $Se_{95}As_5$  с различным содержанием примеси самария определены показатель преломления и коэффициент экстинкции. Показано, что зависимость этих величин от концентрации атомов самария носит немонотонный характер: малые концентрации (до 0,005 ат%) увеличивают, а большие уменьшают их значения. Учитывая структурные особенности ХСП системы  $Se_{95}As_5$  т.е. наличие упорядоченных микрообластей с высоким координационным числом, отдаленные друг от друга областями с пониженной атомной плотностью сделан вывод, что оптические свойства можно объяснить в рамках модели Пенна.

By investigation of optical properties of  $Se_{95}As_5$  composition CGS with different content of Sm impurity there has been determined refractive index and extinction coefficient. It is shown that dependence of these values on Sm atom concentration has non-monotonic behaviour: small concentrations (up to 0.05 at %) increase their values and big ones decrease their values. Taking into consideration CGS of  $Se_{95}As_5$  system structural peculiarities, i.e. presence of ordered micro-regions with high coordination number, remote from one another by regions with low atomic density it is concluded that optical properties can be explained within Penn model.

### ВВЕДЕНИЕ

Халькогенидные стеклообразные полупроводники (ХСП), привлекают внимание исследователей как перспективные материалы для использования в инфракрасной технике в различных переключающих, запоминающих, а также акустооптических устройствах [1-3]. Это связано с такими уникальными особенностями указанных материалов, как изменение структуры и электронных свойств под действием света, в частности, изменение показателя преломления света, края оптического поглощения, а также появление неспаренных спинов, регистрируемых электронным спиновым резонансом и фотолюминесценции со стоковым сдвигом и т.д. Привлекательность ХСП материалов обусловлена еще с тем обстоятельством, что у них подавляющее большинство локальных состояний связаны заряженными дефектами  $D^-$  и  $D^+$  ( $U^-$ -центрами с отрицательной эффективной энергией корреляции электронов), концентрациями которых можно контролировать введением примесных атомов, проявляющихся в виде заряженных центров, что позволит существенно улучшить параметры переноса электрического заряда и фоточувствительность [4-9].

Использование редкоземельных элементов (РЗЭ) в качестве примесей обусловлено с тем, что они проявляются, в основном, в виде заряженных центров и должны влиять на концентрацию  $U^-$ -центров, что в свою очередь должно сказаться на электронных свойствах. Кроме этого указанные примеси в запрещенной зоне ХСП образуют 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 приведет к существенному изменению оптических, фотоэлектрических и электрических свойств [7-10]. Понимание механизмов электрон-

ных процессов, ответственных за вышеперечисленные особенности требует комплексного исследования структуры и физических свойств.

Настоящая работа посвящена исследованию оптических свойств ХСП системы  $Se_{95}As_5$ , содержащей примеси самария, в частности, определению таких фундаментальных параметров как оптическая ширина «запрещенной зоны», показатель преломления а также коэффициент экстинкции, которые тесно связаны с атомной и электронной структурой материала и энергетическим спектром электронных состояний. Знание указанных параметров также, очень важно для проверки перспективности материала для целей оптоэлектроники. Выбор указанного состава обусловлено с тем обстоятельством, что оно как по структуре, так и по электронным свойствам более стабильно [4].

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА И ИЗГОТОВЛЕНИЯ ОБРАЗЦОВ

Синтез ХСП состава  $Se_{95}As_5$  с примесью самария осуществлялся сплавлением соответствующих количеств химических элементов особой чистоты в вакуумированных кварцевых ампулах при температурах выше  $900^\circ\text{C}$  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 %.

Спектр оптического пропускания исследован методом двулучевой спектроскопии в интервале энергий  $1 \div 2,8$  ЭВ. Все эксперименты проведены при комнатной температуре.

Образцы для измерений представляли собой слои толщиной  $0,5 \text{ мкм} \div 2 \text{ мм}$ . Тонкие слои приготовлены методом термического испарения в вакууме  $10^{-6}$  мм рт. ст. на стеклянные подложки.

**РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ**

На рис.1 приведены спектры оптического пропускания ХСП состава  $Se_{95}As_5$  с различным содержанием примеси самария.

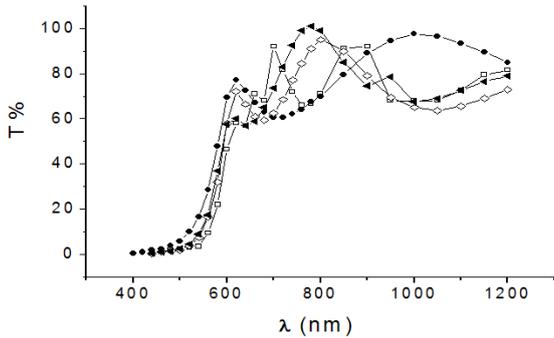


Рис.1. Спектры оптического пропускания ХСП состава  $Se_{95}As_5$  с различным содержанием примеси самария -□-  $Se_{95}As_5$ , -●-  $Se_{95}As_5Sm_{0,005}$ , -◇-  $Se_{95}As_5Sm_{0,05}$ , -▲-  $Se_{95}As_5Sm_{0,06}$

Как видно из рисунка начиная от значения длины волны падающего света 550nm в спектрах наблюдается интерференционные максимумы и минимумы, что позволяет вычислить такие оптические коэффициенты, как показатель преломления и коэффициент экстинкции

способом, предложенным в работе [11]. Согласно [11] показатель преломления в участке спектра, соответствующего энергии фотона, где свет слабо поглощается, выражается формулой

$$n = [N + (N^2 - S^2)^{1/2}]^{1/2} \quad (1)$$

где

$$N = 2S(T_M - T_m) / (T_M T_m) + 1/2(S^2 + 1) \quad (2)$$

$T_M$  и  $T_m$  значения коэффициента пропускания соответствующие интерференционным максимумам и минимумам в спектре пропускания. Коэффициент экстинкции  $k$  вычислен по формулы

$$k = \frac{\alpha \lambda}{4\pi} \quad (3)$$

Спектральные зависимости показателя преломления ( $n$ ) (рис.2а), коэффициента экстинкции ( $k$ ) (рис.2б) ХСП состава  $Se_{95}As_5$  с различным содержанием примеси самария приведены на рис. 2. Как видно из рисунка значения коэффициентов  $n$  и  $k$  до значения длины волны падающего света  $\lambda \approx 650$  nm монотонно уменьшаются с ростом  $\lambda$ , а дальнейшее её увеличение не влияет на эти величины.

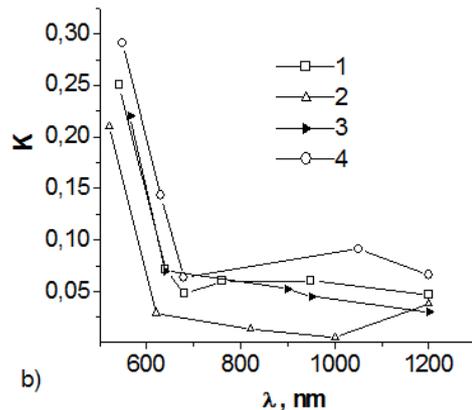
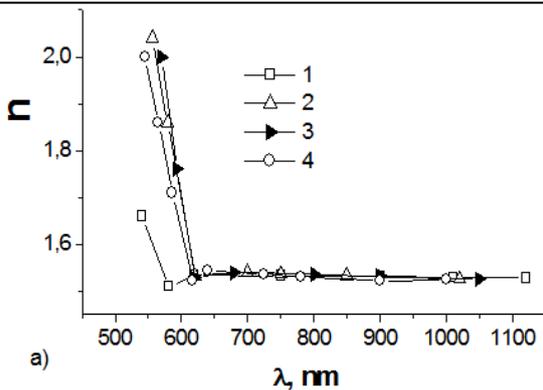


Рис.2. Спектральные зависимости показателя преломления (а), коэффициента экстинкции (б) ХСП состава  $Se_{95}As_5$  с различным содержанием примеси самария: 1- $Se_{95}As_5$ , 2- $Se_{95}As_5Sm_{0,005}$  3- $Se_{95}As_5Sm_{0,05}$ , 4- $Se_{95}As_5Sm_{0,06}$ .

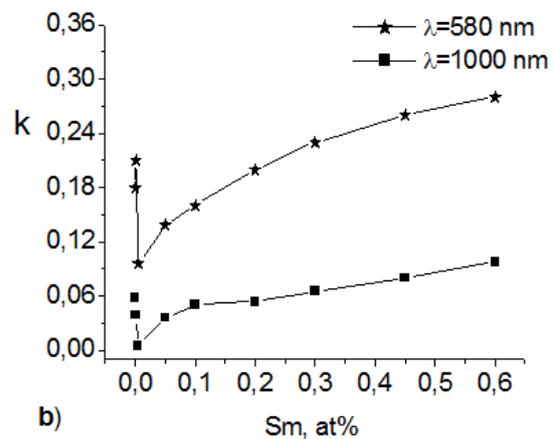
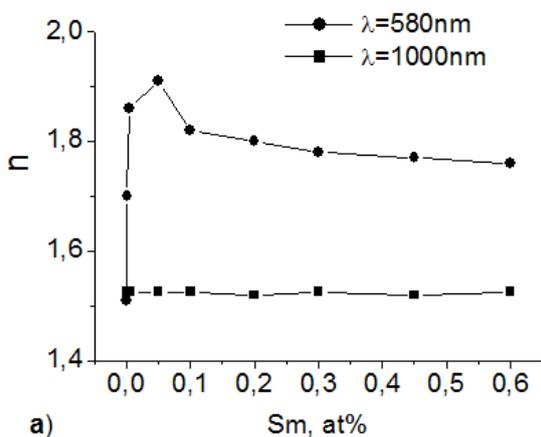


Рис.3. Зависимости показателя преломления (а) и коэффициента экстинкции (б) ХСП состава  $Se_{95}As_5$  от концентрации атомов самария.

На рис.3 представлены зависимости показатель преломления (а) и коэффициента экстинкции (б) ХСП состава  $Se_{95}As_5$  от концентрации атомов самария.

Как видно, влияние примесей самария на значения коэффициентов  $n$  и  $k$  носит немонотонный характер; до значения концентрации 0,005 ат%  $n$  увеличивается,  $k$  уменьшается, дальше наблюдается некоторый спад первого и рост второго.

Для объяснения полученных результатов следует обратить внимание на структурные особенности расположения атомов и энергетический спектр электронных состояний в ХСП систем  $Se_{95}As_5$  и изменения, происходящие в них при введении примесей редкоземельных элементов. Согласно [12] ХСП материалы типа, например, селенид мышьяка к которым можно отнести и ХСП системы  $Se_{95}As_5$  обладают менее лабильной и более жесткой структурой, вследствие чего в указанных материалах формируются упорядоченные микрообласти с высоким координационным числом, отдаленные друг от друга областями с пониженной атомной плотностью. Такое различие в расположении атомов приводит к тому, что микроскопическая плотность  $\rho$  у границы микрообласти с высоким координационным числом становится меньше, чем внутри самой области, что позволяет провести интерпретацию полученных результатов в рамках модели Пенна, развитой для материалов, содержащих поры малых размеров [13]. Согласно [13] статический показатель преломления  $n_0$  связан с плазменной частотой  $\omega_p$  и энергетической зоной Пенна  $\hbar \omega_g$ :

$$n_0^2 = 1 + 2/3 (\omega_p / \omega_g) \quad (4)$$

в рамках модели Пенна  $\hbar \omega_g$  должна уменьшаться как квадрат среднего координационного числа  $C$ , а плазменная энергия  $\hbar \omega_p$  соответствующая коллективному возбуждению электронного газа, локализованного, в основном, в плотных областях случайной сетки с высоким координационным числом, как квадратный корень из макроскопической атомной плотности (4).

Там, где величина  $\hbar \omega_g$  совпадает с максимумом спектра  $k(\omega)$ ,  $\omega_p$  выражается формулой

$$\omega_p^2 = (4 \pi e^2 / m) \cdot (\rho N_A / A) \cdot n_v \quad (5),$$

где  $e$  и  $m$  – заряд и масса электрона;  $\rho$  – плотность материала;  $A$  – молекулярная масса;  $N_A$  – число Авогадро;  $n_v$  – число валентных электронов на атом.

Согласно [14] ширина запрещенной зоны плотности  $\rho$ . Уравнение (4) при этом например для a-Si имеет такой вид [15]:

$$n^2 = 1 + 2/3 (\omega_p / \omega_g) \cdot (\rho / \rho^0)^{1-4f} \quad (6)$$

где  $f = d \ln C / d \ln \rho$ ;  $C$  – среднее координационное число; индекс “нуль” обозначает параметр полностью координированного вещества.

Если принять, что введенные атомы самария проявляются в виде ионов  $Sm^{3+}$  и в малых количествах, в основном, наполняют существующие пустоты, то они будут способствовать устранению неоднородностей, связанных с дефицитом плотности в указанных областях и одновременному росту степени неоднородности по распределению заряженных центров, способствующих усилению флуктуаций электростатического потенциала, вследствие чего произойдет увеличение показателя

преломления и коэффициента экстинкции (рис. 3). На рис. 4 представлены зависимости ширины зоны Пенна ХСП систем  $Se_{95}As_5$ , содержащие примеси самария, определяемые из рис.2б. Видно, что влияние примесей на значение ширины зоны Пенна носит сложный характер; низкие концентрации (до 0,005 ат%) уменьшают, а высокие постепенно увеличивают ее, что свидетельствует о сложности влияния атомов самария на концентрации локализованных состояний в щели подвижности.

Судя по графикам, представленным на рисунках 3 и 4 можем утверждать, что малые концентрации атомов самария увеличивают, а высокие концентрации уменьшают плотности локализованных состояний в щели подвижности исследуемого материала, что должно привести к подобному изменению таких параметров, как концентрация заряженных центров и характеристическая энергия урбаховского поглощения, а также значения коэффициента оптического поглощения, соответствующего данной области. Действительно нами показано [16], что примеси самария в малых концентрациях - до 0,005 ат% увеличивают указанные параметры. Большие концентрации примесей иона  $Sm^{3+}$  распределяясь по всей матрице, благодаря химической активности притягивают к себе концы отрицательно заряженных ( $C_1^-$ ) селеновых цепей и способствуют образованию структурных элементов типа  $SmSe_3$ , вследствие чего уменьшается концентрация оборванных связей, сопровождаемая уменьшением плотности локализованных состояний в щели подвижности, связанных заряженными дефектами ( $U^-$  центрами) и ослаблением флуктуаций электростатического потенциала. Последние факторы приводят к постепенному уменьшению показателя преломления и коэффициента экстинкции (рис.3), а также к увеличению ширины зоны Пенна. Совместное влияние указанных факторов приводит к уменьшению характеристической энергии урбаховского поглощения и концентрации заряженных дефектов, контролирующих урбаховское поглощение, вследствие чего происходит «просветление» материала, что наблюдается при больших концентрациях примеси Sm [16].

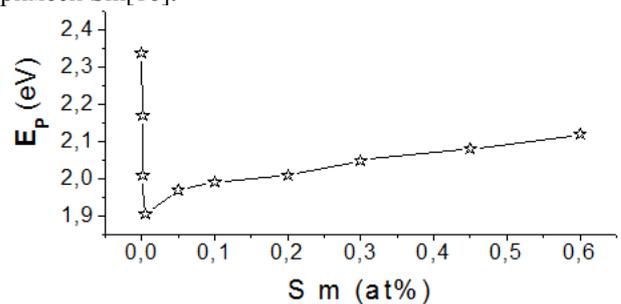
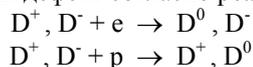


Рис.4 Зависимость ширины зоны Пенна ХСП системы  $Se_{95}As_5$  от концентрации атомов самария.

С целью выяснения роли заряженных дефектов  $D^-$  и  $D^+$  в оптических свойствах ХСП системы  $Se_{95}As_5$  содержащей примеси самария нами [16] исследовано спектральное распределение коэффициента оптического поглощения при наличии фоновой собственной подсветки. Наблюдение «фотопросветления» только в районе слабого «хвостового» поглощения, а также проявление максимума в зависимости фотоиндуцированного изменения коэффициента оптического поглощения от концентрации введенных атомов Sm при 0,005 ат% , т.е. при

концентрации, где коэффициент оптического поглощения и концентрация заряженных дефектов обладают максимальным значением, еще раз свидетельствуют о том, что поглощение света в указанной области спектра обусловлено переходами между зонами и состояниями  $D^+$ ,  $D^-$ , концентрация которых при фотовозбуждении понижается в сравнении с равновесной. Предполагается, что при фотовозбуждении происходит захват электронов и дырок на парный дефект согласно реакциям,



вследствие которых снижаются концентрации  $D^+$ ,  $D^-$  - центров по сравнению с равновесной. Захват неравновесных носителей на парные дефекты  $D^+$ ,  $D^-$  с отрицательной эффективной корреляционной энергией сопровождается локальной перестройкой структуры. Обратимый характер фотоиндуцированных изменений коэффициента оптического поглощения света свидетельствует о том, что такая перестройка имеет упругий характер, т.е. исчезает при переходе центра из возбужденного состояния  $D^0$ ,  $D^-$  или  $D^+$ ,  $D^0$  с захваченным носителем, в основное состояние  $D^+$ ,  $D^-$  в процессе межцентральной рекомбинации.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исходя из рассуждения, приводимого в настоящей работе можно считать, что влияние примеси самария на оптические свойства ХСП системы  $Se_{95}As_5$  связано с изменениями, происходящими в атомной структуре и энергетическом спектре электронных состояний и описывается в рамках модели Пенна. Структурные особенности ХСП системы  $Se_{95}As_5$ , т.е. наличие упорядоченных микрообластей с высоким координацион-

ным числом, отдаленные друг от друга областями с пониженной атомной плотностью обуславливают сложный характер влияния примесей самария на такие оптические параметры как коэффициент оптического поглощения, показатель преломления и коэффициента экстинкции. Считается, что примеси самария проявляются в виде ионов  $Sm^{3+}$  и в малых количествах, в основном, наполняя существующие пустоты устраняют неоднородности, связанные с дефицитом плотности в указанных областях и одновременно приводят к росту степени неоднородности по распределению заряженных центров, способствующие усилению флуктуаций электростатического потенциала. Большие концентрации примесей ионов  $Sm^{3+}$  распределяясь по всей матрице, благодаря химической активности притягивает к себе концы отрицательно заряженных ( $C_1^-$ ) селеновых цепей и способствуют образованию структурных элементов типа  $SmSe_3$ , вследствие чего уменьшается концентрация оборванных связей, сопровождаемая уменьшением плотности локализованных состояний в щели подвижности, связанной заряженными дефектами ( $U^-$  - центрами) и ослаблением флуктуаций электростатического потенциала. Такое поведение примесных атомов приводит к немонотонному изменению коэффициента оптического поглощения, показатель преломления и коэффициента экстинкции, а также ширины зоны Пенна в зависимости от концентрации примесных атомов редкоземельных элементов.

- [1]. Электронные явления в халькогенидных стеклообразных полупроводниках. Отв. ред. К. Д. Цендин, Санкт – Петербург, с. 320, (1996).
- [2]. Tanaka Keiji. Nonlinear Optics in Glasses: How can we analyze?// Book of Abstracts 7<sup>th</sup> 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]. 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).
- [5]. Л.П.Казакова, Э.А.Лебедев, А.И.Исаев, С.И.Мехтиева, Н.Б.Захарова, И.И.Ятлинко, ФТП, 27, 959 (1993).
- [6]. L.P.Kazakova, E.A.Lebedev, N.B.Zakharova, I.I.Yatlinko, A.I.Isayev, MS.I., J. of Non – Crystalline solids 167, 65, (1994).
- [7]. A. I.Isayev, S.I.Mekhdiyeva, A. K. Rzayev Turkish. J. of Physics, 22, 263, (1998).
- [8]. S.I.Mekhdiyeva, N.I.Ibraqimov, A.I.Isayev, V.Z.Zeynalov, E.A.Mamedov, Turkish J. of Physics, 26, 449, (2002).
- [9]. А.И.Исаев, Л.П.Казакова, Э.А.Лебедев, С.И.Мехтиева, И.И.Ятлинко «Локальные состояния, контролируемые перенос носителей заряда в стеклообразных полупроводниках системами Se – As и влияние примесей галогенов». Сб.: Дефекты в полупроводниках. Санкт – Петербург, с. 61, (1992).
- [10]. Я. Г. Клява. ФТТ, 27, 1350, (1985).
- [11]. R.J. Swanepoel Phys. E. Sci Instrum, 16, p. 1214, (1983).
- [12]. A.I. Popov, In: Semiconductors and Semimetals (Amsterdam, Elsevier Inc., 2004) v. 78 p. 51.
- [13]. Физика гидрогенизированного аморфного кремния. Вып. 2: Электронные и колебательные свойства. Под ред. Джоунопулоса Дж., Люковски Дж. – М.; Мир, 1988, с. 447. [ пер. с англ. The Physics Hydrogenated Amorphous Silicon II Electronic and Vibrational Properties, ed. By Joannopoulos J. D. and Lukovsky G. (Berlin - Heidelberg – N. Y. – Tokyo, Springer Verlag , 1984
- [14]. J. C.Phillips, Phys. Status. Solidi, b44, K1, (1971).
- [15]. N.J.Shevchik, W.Paul “Voids in amorphous semiconductors” J. Non – Cryst Solids. 16, 1, 55-71. (1974).
- [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)