

**ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ХАЛЬКОГЕНИДНЫХ СТЕКЛООБРАЗНЫХ
ПОЛУПРОВОДНИКОВ СИСТЕМЫ Se–As, СОДЕРЖАЩИХ ПРИМЕСИ
РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ АТОМОВ САМАРИЯ**

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

*Институт Физики НАН Азербайджана
AZ 1143, Баку, пр. Г. Джавида, 33*

В результате исследования оптических свойств ХСП состава $Se_{95}As_5$, содержащего примеси самария, установлено, что существует корреляция между зависимостями коэффициента оптического поглощения (α), его фотоиндуцированного изменения ($\Delta\alpha$), эффективной концентрации заряженных дефектов (N_f) и характеристической энергией (E_0), соответствующей урбаховскому поглощению от концентрации введенных атомов примеси редкоземельных элементов (Sm). Показано, что поглощение света в области спектра, где выполняется правила Урбаха и в районе слабого поглощения, т.е. в «хвостовом» участке, контролируется заряженными дефектами (U^- - центрами). Установлено, что изменением содержания примесных атомов можно изменить концентрацию собственных заряженных дефектов, что в свою очередь позволяет контролировать оптические свойства ХСП материала.

Халькогенидные стеклообразные полупроводники (ХСП) благодаря таким уникальным физическим свойствам, как высокая прозрачность в широком диапазоне длин волн в инфракрасной (ИК) области, имеют возможность менять в больших пределах показатель преломления, способность изменять оптические и фотоэлектрические свойства под воздействием света; низкая энергия фононного взаимодействия, а также простота технологии получения этого класса материалов, являются перспективными для применения в различных устройствах микро- и оптоэлектроники. Однако, успешное применение ХСП для различных целей требует развития технологии получения материала с заданными свойствами и комплексное исследование электронных процессов, происходящих в них.

Нами разработан [1] способ получения кристаллизационноустойчивых ХСП системы Se-As, содержащих примеси галогенов (Cl, Br) и комплексно исследованы в них процессы переноса носителей заряда, а также фотоэлектрические и оптические свойства [2-7]. Показано, что изменением химического состава, а также введением примеси галогенов можно направленно изменять электронные свойства ХСП, в частности, получить ХСП материал с улучшенными характеристиками переноса носителей заряда. Настоящая работа посвящена исследованию оптических свойств ХСП системы $Se_{95}As_5$, содержащей редкоземельные примеси Sm. Выбор ХСП системы $Se_{95}As_5$ в качестве объекта исследования основан на тех соображениях, что указанный материал как по структуре, так и по электронным свойствам более стабильный и широкозонный [1-7], а выбор примеси редкоземельных элементов обусловлен тем, что ХСП, содержащие ионы редкоземельных элементов, применяются для изготовления световодов телекоммуникационных устройств ближнего ИК диапазона. Кроме этого $4f$ – электронное состояние в редкоземельных элементах является более устойчивым, и в запрещенной зоне ХСП системы будут расположены локальные $4f$ уровни, обусловленные $4f$ состояниями ионов РЗЭ, и в таком случае оптическая ширина запрещенной зоны ХСП должна будет перекрывать по энергии максимально возможное число переходов, разрешенных для иона РЗЭ (Sm). Предполагается, что примеси самария могут проявляться как положительно заряженные центры и будут влиять на концентрацию собственных заряженных дефектов (U^- - центры). Меняя

концентрацию U^- - центров, можно управлять электрическими, оптическими и фотоэлектрическими свойствами ХСП, что очень важно для практического применения.

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 $900^{\circ}C$ 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 %.

Коэффициент оптического поглощения исследован методом двухлучевой спектроскопии в интервале энергий $1 \div 2,8$ эВ. 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.1а приведены спектры коэффициента оптического поглощения ХСП состава $Se_{95}As_5$ с различным содержанием примеси самария. Как видно из рисунка, кривые спектрального распределения коэффициента поглощения для всех образцов проявляет особенности, присущие ХСП материалам, т.е. зависимость $\alpha(h\nu)$ в области энергии падающего фотона $1,6 \div 2$ эВ подчиняется правилу Урбаха, при энергиях выше чем 2 эВ наблюдается степенная зависимость, а ниже энергии 1,6 эВ «хвостовое» поглощение. Принимая, что поглощение света выше 2 эВ соответствует электронным переходам по распространенным состояниям (переходы «зона – зона») и плотности состояний у валентной зоны и зоны проводимости применением формулы Тауца [8], получают параболическое распределение $\alpha(h\nu) = A (E_g - h\nu)^p / (h\nu)^m n(h\nu)$. (1)

Построен график зависимости $\alpha(h\nu)$ от энергии падающего света, результаты которого представлены на Рис.1б, где $p=2$, $m=1$ и $n(h\nu)$ - показатель преломления, A – постоянное число. Для всех образцов ширина запрещенной зоны составляет $E_g \approx 1,95$ эВ и не зависит от концентрации примесей самария.

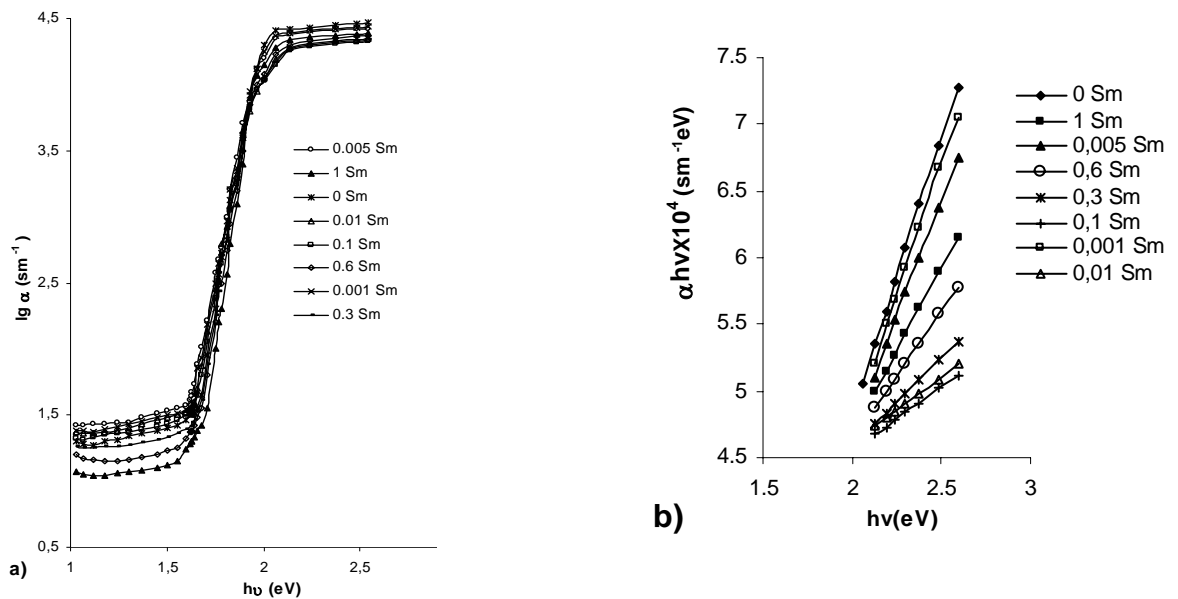


Рис.1

Спектр коэффициента оптического поглощения (а) и зависимости $\alpha h\nu$ от энергии падающего излучения (б) системы $Se_{95}As_5$, легированной самарием (0.001- 1 ат %).

В промежуточной области спектра, т.е. в области энергий $1.6 \div 2 \text{ эВ}$ падающего фотона, коэффициент поглощения подчиняется правилу Урбаха

$$\alpha = \alpha_0 \exp [- (E_g - h\nu) / E_0], \quad (2)$$

где E_0 – характеристическая энергия характеризует крутизну (степень размытости) края, и несет информацию о среднеквадратичном отклонении межатомных расстояний в стеклообразной матрице [9]. Для всех образцов из экспоненциального участка определены значения характеристической энергии (E_0), результаты которых представлены на Рис.2а в виде зависимости от концентрации примеси Sm.

Используя модель случайного поля, созданного хаотически распределенными в пространстве заряженными атомами, для характеристической энергии получена формула [10]

$$E_0 = 2,2 W_B (N_t a_B^3)^{2/5}, \quad (3)$$

где $W_B = e^2 / 2 \epsilon a_B$, a_B – боровский радиус в веществе, ϵ – диэлектрическая проницаемость, N_t – эффективная концентрация заряженных дефектов. Принимая значения диэлектрической проницаемости равным $\epsilon = 6,58$ [11], по формуле (3) вычислены концентрации заряженных дефектов (N_t), и полученные результаты представлены на Рис.2. Как видно из Рис.2а, б с ростом концентрации введенных атомов примеси Sm до 0,005 ат% значения характеристической энергии и концентрация заряженных дефектов увеличиваются, а дальнейший рост концентрации примесных атомов приводит к уменьшению как E_0 , так и N_t .

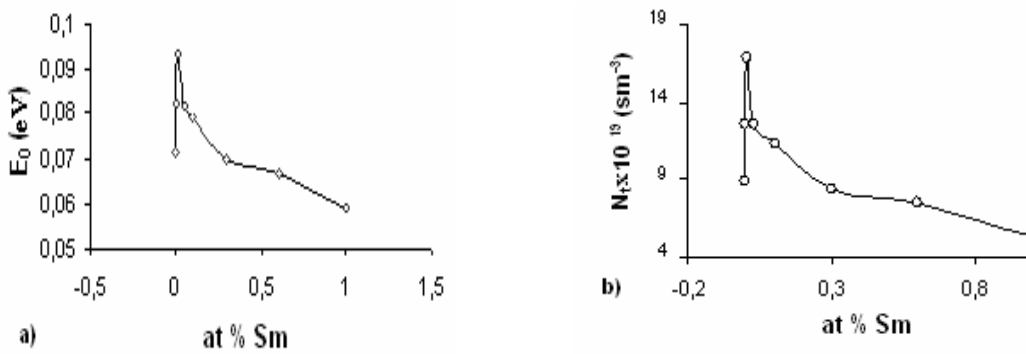


Рис.2.

Зависимость характеристической энергии (а) и концентрации локализованных состояний (б) в системе $\text{Se}_{95}\text{As}_5$ от состава примеси самария.

На рис.3а,б,с представлены коэффициенты оптического поглощения ХСП состава $\text{Se}_{95}\text{As}_5$ от концентрации введенных атомов примеси самария в области степенной зависимости (Рис.3а), на урбаховском участке (Рис.3б) и в «хвостовом» участке, т.е. когда энергия фотона ниже, чем урбаховское поглощение (Рис.3с).

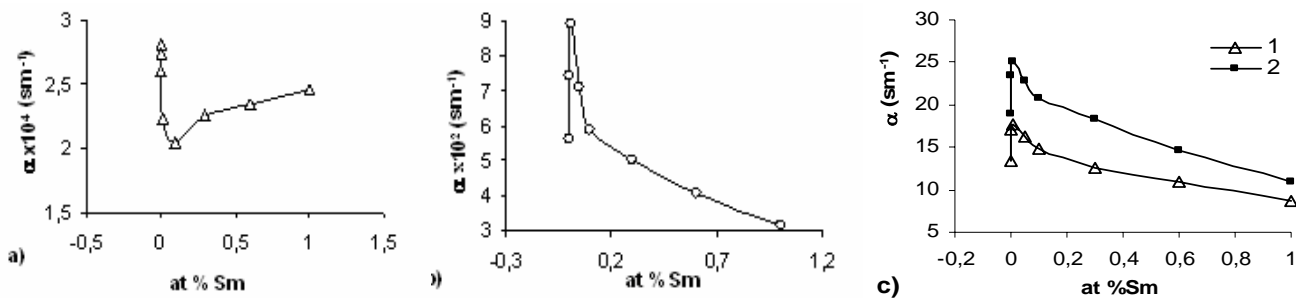


Рис.3.

Зависимость коэффициента оптического поглощения от состава примеси самария в области степенной зависимости (а), в области Урбаховского поглощения (б), в области энергии ниже Урбаховского поглощения (с).

Видно, что зависимость коэффициента оптического поглощения от концентрации примесных атомов Sm как в урбаховском, так и в «хвостовом» участке почти повторяет такую зависимость для E_0 и N_i . Однако примесь Sm сильно влияет на значение коэффициента оптического поглощения в урбаховском участке. Как видно из рис.3а, влияние примесей Sm на значение коэффициента оптического поглощения в области степенной зависимости, т.е. при энергиях падающего фотона, превышающего 2эВ , отличается от выше перечисленных участков; до 0,1at% содержания самария коэффициент оптического поглощения уменьшается, т.е. происходит «просветление» образцов, а дальнейший рост концентрации атомов Sm приводит к постепенному увеличению ее, т.е. «потемнению» образца. Выше перечисленные факты влияния примеси редкоземельных элементов на оптические свойства ХСП состава $\text{Se}_{95}\text{As}_5$ свидетельствуют о сложном характере влияния указанных примесей на их структуру и электронные свойства.

На Рис.4а,b показано спектральное распределение коэффициента оптического поглощения ХСП состава $\text{Se}_{95}\text{As}_5$, содержащего 0,01at%Sm без подсветки и под действием сильно поглощаемого света, энергия фотона которого составляет $\approx 2\text{эВ}$ (Рис.4а), и зависимость фотоиндуцированного изменения коэффициента оптического поглощения от концентрации введенных атомов Sm (Рис.4b). Как видно, дополнительная подсветка влияет на значение коэффициента оптического поглощения только в «хвостовом» участке, т.е. в данном участке происходит «фотопросветление».

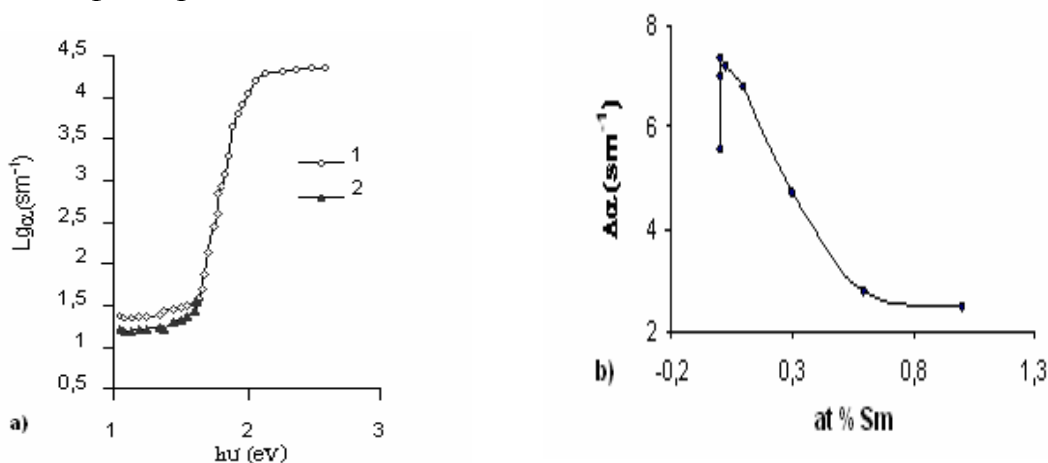


Рис.4.

а) Зависимость коэффициента оптического поглощения от энергии падающего излучения системы $\text{Se}_{95}\text{As}_5$ с примесью 0.01at% (1), та же зависимость при подсветке (2), б) Зависимость фотоиндуцированного изменения коэффициента оптического поглощения для системы $\text{Se}_{95}\text{As}_5$

В работе [12] описано «просветление» в пленках ХСП соединения As_2Se_3 , модифицированного комплексными соединениями редкоземельных элементов, и полученные результаты объяснены внедрением в состав пленки «легких» элементов, прежде кислорода, входящего в соединение редкоземельного элемента, т.е. формированием новых химических связей AsO, SeO. Такое объяснение не приемлемо для наших исследований, так как технологический процесс и режимы приготовления образцов исключают внедрение кислорода в состав пленки.

Независимость ширины запрещенной зоны ХСП состава $\text{Se}_{95}\text{As}_5$ от концентрации введенных атомов самария свидетельствует о том, что указанные примесные атомы оказывают влияние, в основном, на электронные состояния, расположенные внутри запрещенной зоны и в краях разрешенной зоны. Совокупность наблюдаемых экспериментальных фактов позволяет высказать ряд

соображений о влиянии примесей редкоземельных атомов (Sm) на оптические свойства ХСП состава $Se_{95}As_5$.

К настоящему времени считается установленным фактом то, что большинство электронных свойств ХСП материалов управляется заряженными дефектами (U^- - центры). Согласно модели, представленной в работах [13-17] U^- - центры представляют собой заряженные дефекты D^+ и D^- , которые образуются из исходных нейтральных дефектов D^0 по реакции



Согласно законам электронейтральности и действующих масс примеси, способные проявляться в виде заряженных центров должны, влиять на концентрацию D^+ и D^- - центров.

Нижеследующие экспериментальные факты свидетельствуют о связи коэффициента оптического поглощения с заряженными дефектами:

- зависимость коэффициента оптического поглощения ХСП состава $Se_{95}As_5$ от концентрации введенных атомов примеси самария в урбаховском (Рис.3b) и в «хвостовом» участке (Рис.3с), т.е. в области слабого поглощения;
- наблюдение «фотопрояснения» в «хвостовом» участке, т.е. уменьшение коэффициента оптического поглощения под действием возбуждающего света из области собственного поглощения (Рис.4а) и зависимость фотоиндуцированного изменения коэффициента оптического поглощения от концентрации введенных атомов Sm (Рис.4b);
- наблюдение корреляции между зависимостями коэффициента оптического поглощения, значениями характеристической энергии (E_0), соответствующей урбаховским поглощениям, концентрации заряженных дефектов (N_i) от концентрации введенных атомов примеси самария (Рис.2,3)

Происхождение экспоненциального участка (урбаховского поглощения) в спектре поглощения пока однозначно не объясняется. Но к настоящему времени общепризнано то, что урбаховское поглощение непосредственно связано с присутствующим в системе структурным беспорядком [19]. Анализируя экспериментальные факты относительно оптических свойств, автор работы [22] пришел к выводу, что характеристической энергией урбаховского поглощения E_0 является параметр, определяющий степень беспорядка и зависящий от таких факторов, как доминирующий тип химической связи, координационное число стеклообразователя и размер атомов в подрешетке модификатора. В халькогенидных стеклах параметр беспорядка (E_0) несколько ниже чем в других стеклообразных материалах что, по-видимому, обусловлено большей ковалентностью связи в них.

Согласно [18], происхождение урбаховского поглощения обусловлено флуктуацией потенциала электростатического типа. Детальные расчеты коэффициента поглощения и его зависимость от внешнего электрического поля в модели случайных гладких полей электростатического типа проводились в [19], а в работе [20] учтены переходы с участием фононов. Согласно [20], хвост в поглощении определяется эффектом Франца-Келдыша во внутреннем случайном электростатическом поле, происхождение которого может быть связано с пространственными флуктуациями концентрации заряженных дефектов или примесей [21].

В работе [23] по структурным особенностям, а также по гибкости структуры выделились две группы материалов. В одну группу входят те материалы, у которых структурные матрицы содержат мостиковые связи и являются более подвижными, вследствие чего формирование неупорядоченных областей происходит без нарушения непрерывности сетки. Во вторую группу – материалы, обладающие менее лабильной и более жесткой структурой. Введение в такую

систему различных модификаторов приводит к формированию упорядоченных областей среднего порядка, т.е. микрообласти с высоким координационным числом. При этом между различными участками возникают потенциальные барьеры, высоты которых определяется заряженными центрами. Если принять, что введенные атомы самария проявляются в виде ионов Sm^{3+} и в малых количествах, они в основном, накапливаются в участках с повышенным координационным числом, т.е. растет степень структурной неупорядоченности и неоднородности по распределению заряженных центров, а также энергетической высоты потенциальных барьеров, что должно привести к увеличению таких параметров, как коэффициент поглощения, концентрация заряженных центров и характеристическая энергия, что действительно наблюдалось при малых концентрациях - до 0,005ат%Sm (Рис.2,3). При больших концентрациях примесей ионы Sm^{3+} , распределяясь по-всей матрице и, благодаря химической активности притягивая к себе концы селеновых цепей способствуют структурной перестройке, приводящей к образованию неупорядоченной сетки, и одновременно, образуют связи между различными микрообластями. С другой стороны, согласно модели заряженных дефектов, присутствие ионов Sm^{3+} должно привести к изменению концентрации собственных заряженных дефектов: уменьшению D^+ и увеличению D^- . Совместное влияние указанных факторов приводит к уменьшению характеристической энергии урбаховского поглощения и концентрации заряженных дефектов, контролирующего урбаховское поглощение, вследствие чего происходит «просветление» материала, что наблюдается при больших концентрациях примеси Sm (рис. 2,4). Наблюдения «фотопросветления» только в районе слабого поглощения, а также проявления максимума в зависимости фотоиндуцированного изменения коэффициента оптического поглощения от концентрации введенных атомов Sm при 0,005ат% (Рис.4b), 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.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате исследования оптических свойств ХСП состава $\text{Se}_{95}\text{As}_5$, содержащего примеси самария, установлено, что существует корреляция между зависимостями коэффициента оптического поглощения (α), ее фотоиндуцированного изменения ($\Delta\alpha$), эффективной концентрации заряженных дефектов (N_T) и характеристической энергией (E_0), соответствующей урбаховскому поглощению от концентрации введенных атомов примеси редкоземельных элементов (Sm). Показано, что поглощение света в области спектра, где выполняется правила Урбаха и в районе слабого поглощения, т.е. в «хвостовом» участке контролируется заряженными дефектами (U^- - центрами). Установлено, что изменением содержания примесных атомов можно изменить концентрацию собственных заряженных дефектов, что в свою очередь позволяет контролировать оптические свойства ХСП материала.

1. 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).
2. Л.П.Казакова, Э.А.Лебедев, А.И.Исаев, С.И.Мехтиева, Н.Б.Захарова, И.И.Ятлинко, *ФТП*, **27** (1993) 959.

3. L. P.Kazakova, E.A.Lebedev, N.B.Zakharova, I.I.Yatlinko, A.I.Isayev, *J. of Non-Cristalline solids*, **167** 65 (1994).
4. A.I.Isayev, S.I.Mekhdiyeva, A.K.Rzayev, *Turkish. J. of Phisics*, **22** 263 (1998).
5. S.I.Mekhdiyeva, N.I Ibraqimov, A.I.Isayev, V.Z.Zeynalov, E.A.Mamedov, *Turkish. J. of Phisics*, **26** 449 (2002).
6. А.И.Исаев, Л.П.Казакова, Э.А.Лебедев, С.И.Мехтиева, И.И.Ятлинко, *Сб.: Дефекты в полупроводниках, Санкт – Петербург*, (1992) 61.
7. А.И.Исаев, Л.П.Казакова, Э.А.Лебедев, С.И.Мехтиева, В.Х.Шпунт, *Сб.: Халькогенидных стеклообразных полупроводников в оптоэлектронике, Кишинев*, (1989) 34.
8. J.Tauc, *The optical properties of solids, Ed. F. Abeles, North. Holland, Amsterdam*, (1970) 277.
9. Я.Г.Клява, *ФТТ*, **27** (1985) 1350,
10. В.Л.Бонч – Бруевич, *УФН*, **140** (1983) 583.
11. З.У.Борисова, *Халькогенидные полупроводниковые стекла. Л.*, (1983) 344.
12. С.А.Козюхин, А.Р.Файрушин, Э.Н.Воронков, *ФТП*, **39** (2005) 1012.
13. P.W.Anderson, *Phys. Rev. Lett.*, **37** (1975) 953.
14. R.A.Street, N.F.Mott, *Phys.Rev. Lett.*, **35** (1975) 1293.
15. N.F.Mott, E.A.Davis, R.A.Street, *Phil. Mag. B*, **32** (1975) 961
16. M.Kastner, D.Adler, H.Fritzsche, *Phys. Rev. Lett.*, **37** (1976) 1504.
17. H.Fritzsche, M.Kastner, *Phil. Mag. B*, **37** (1978) 285.
18. H.Fritzsche, *J.of Non-Cristalline solids*, **6** (1971) 49.
19. J.Tauch, *Mater. Resp. Bull.*, **5** (1970) 721.
20. V.L.Bonch-Bruievich, A.G.Mironov, I.P.Zvyagin, *Riv.Nuovo Cimento*, **3** (1973) 321.
21. B.Esser, *Phys. State Solidi(b)*, **57** (1972) 735; **55** (1973) 503; **61** (1974) K49.
22. И.А.Вайнштейн, А.Ф.Зацепин, В.С.Кортов, *Физ. и Хим. Стекла*, **25** (1999) 85.
23. А.И.Попов, *In: Semiconductors and Semimetals (Amsterdam, Elsevier Inc.)*, **78** (2004) 51.

TƏRKİBİNDƏ SAMARIUM NADİR TORPAQ AŞQARI ATOMLARI OLAN Se-As-ŞÜŞƏVARI YARIMKEÇİRİCİ XALKOQENİD SİSTEMİNİN OPTİK XASSƏLƏRİ

A.İ.ISAYEV, S.I.MEHDİYEVA, N.Z.CALİLOV, R.İ.ƏLƏKBƏROV, V.Z.ZEYNALOV

İşdə tərkibində samarium aşqarı olan $Se_{95}As_5$ -xalkoqenid şüşəvari yarımkeçiricisinin optik xassələrini tədqiq etməklə müəyyən olunmuşdur ki, Urbax udulma oblastına uyğun gələn xarakteristik enerji (E_0), yüklü defektlərin effektiv konsentrasiyası (N_i) və optik udulma əmsalının əlavə edilmiş nadir porpaq elementi aşqarının konsentrasiyasından asılılığı arasında korelyasiya mövcuddur. Göstərilmişdir ki, spektrin Urbax və zəyif udulma oblastında işığın udulması yüklü defektlərdə idarə olunur. Müyyən olunmuşdur ki, aşqar atomlarının miqdarını dəyişməklə məxsusi yüklü defektlərin konsentrasiyasını dəyişmək olar və bu isə öz növbəsində XŞY-maddənin optik xassələrini dəyişməyə imkan verir.

OPTICAL PROPERTIES OF Se-As INCLUDING RARE EARTH IMPURITY ATOMS OF SAMARIUM (Sm) OF CHALCOGENIDE VITREOUS SEMICONDUCTOR

A.I.ISAYEV, S.I.MEKHTIYEVA, N.Z.JALILOV, R.I.ALEKPEROV, V.Z.ZEYNALOV

Investigation optical properties of $Se_{95}As_5$ including impurity atoms of samarium (Sm) of CVS, showed, has the correlation between the coefficient optical absorption (α) its photo induced variations ($\Delta\alpha$), effective concentration of charging defects (N_i) and characteristic energy, appropriate urbachovs adsorption from concentration entering atoms of rare earth elements (Sm). Shown absorption of the light region of the spectra where is carry out law of Urbach and the region of weakly adsorption, that is in "tail-end" controlled charging defects (U^- - center). The variation of impurity atoms changed concentration of self – charge defects and its enable for controlling the optical properties of CVS.

Редактор: М.Алиев