

Особенности локальной структуры халькогенидного стеклообразного полупроводника $\text{Se}_{95}\text{Te}_5$, легированного самарием

© С.И. Мехтиева, А.И. Исаев, С.У. Атаева[¶], В.З. Зейналов

Институт физики им. Г.М. Абдуллаева Национальной академии наук Азербайджана, AZ-1143 Баку, Азербайджан

(Получена 10 декабря 2013 г. Принята к печати 28 января 2014 г.)

Исследованы спектры КРС термически напыленных пленок аморфного селена, чистого ХСП состава $\text{Se}_{95}\text{Te}_5$, а также $\text{Se}_{95}\text{Te}_5$, легированного самарием. Показано, что спектры КРС аморфного селена состоят из двух полос с максимумами 40.5 и 254 см^{-1} , а остальные образцы из трех полос с максимумами 37.1–40.3, 208.8–211.9 и 248.4–253.3 см^{-1} в зависимости от уровня легирования. Наблюдаемые особенности объяснены изменением относительных долей различных структурных единиц, а также возможным изменением локальной структуры на уровне среднего и ближнего порядков.

1. Введение

Халькогенидные стеклообразные полупроводники (ХСП) отличаются уникальными физическими свойствами: в видимой и ближней инфракрасной (ИК) области они прозрачны, обладают высокой фоточувствительностью, оптической нелинейностью [1–3]. Также у них наблюдаются фотоиндуцированные эффекты, такие как изменение объема (расширение и сжатие), индуцированное светом, энергией фотона, соответствующей ширине запрещенной зоны [4,5]. Кроме того, эти материалы изменяют свои электрические, фотоэлектрические и оптические свойства под действием света, т. е. изменяются показатель преломления света, край оптического поглощения и появляются неспаренные спины, регистрируемые электронным спиновым резонансом. Эти материалы обладают фотолюминесценцией со стоксовым сдвигом, усталостью и т. д. [6–8]. Перечисленные свойства ХСП, его потенциальные возможности неограниченного легирования и простота технологического процесса [9] обеспечивают успешное применение их в оптических запоминающих устройствах, планарных волноводах, волоконных усилителях, оптических переключателях, лазерах и т. д. [10–15]. Таким образом, ХСП как материалы с уникальными свойствами, с широким спектром применения в различных областях электроники и оптоэлектроники привлекают внимание многих исследователей.

Аморфный и стеклообразный селен, как типичный представитель ХСП материалов, интенсивно исследуется по настоящее время [16–18]. Это связано со структурными особенностями аморфного селена, в частности его гибкостью. Этому способствуют цепная структура и ван-дер-ваальсовы связи между цепями. Указанные особенности позволяют модифицировать структуру селена в результате изменения режима технологического процесса, химического состава и легированием, что позволяет направленно изменять его свойства. Для улучшения электронных свойств и кристаллизационной устойчивости в аморфный селен добавляют изоэлектронные (сера

и теллур) и разветвляющие (мышьяк) элементы, что позволяет расширить область его применения.

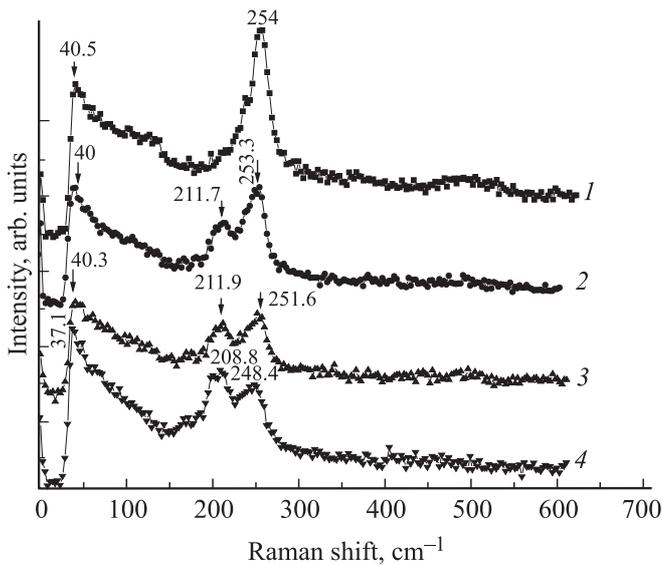
В данной работе методом комбинационного рассеяния света (КРС) исследовалась локальная структура ХСП материала $\text{Se}_{95}\text{Te}_5$, легированного самарием. Выбор указанного состава в качестве объекта исследования обусловлен тем обстоятельством, что замена части атомов селена атомами теллура способствует частичному разрушению колец Se_8 и сокращению длины цепных молекул. Использование самария для легирования связано с тем, что самарий как химически активный элемент, проявляя двух- и трехвалентность, может образовывать новые структурные элементы с атомами селена и теллура. Таким образом, использование в качестве добавки теллура и легирующего элемента самария должно приводить к модификации структуры аморфного селена, что позволит воздействовать на его электронные свойства. Последнее обеспечивает успешность практического применения указанного ХСП материала и расширения области его использования.

2. Методика эксперимента и изготовление образцов

Синтез ХСП состава $\text{Se}_{95}\text{Te}_5$, легированного разными процентами самария, осуществлен в следующей последовательности: особо чистые элементарные вещества в соответствующих атомных процентах наполнялись в кварцевые ампулы и после откачивания воздуха до давления 10^{-4} мм рт.ст. в течение 3 ч нагревались до температуры 900–950°C, с последующей 12-часовой выдержкой при данной температуре. С целью обеспечения однородности образцов синтез был проведен во вращающейся печи, а охлаждение образцов в режиме выключенной печи. Легирование образцов осуществлялось в процессе синтеза. Тонкие пленки, толщиной 3 мкм, были получены термическим испарением со скоростью 0.3–0.4 мкм/мин.

Спектры КРС исследовались на 3D конфокальном микроскопе Nanofinder 30 (Tokyo Instr.), с длиной волны возбуждения $\lambda = 532$ нм. Радиус сечения падающего

[¶] E-mail: seva_atayeva@mail.ru



Спектры комбинационного рассеяния пленок аморфного селена Se (кривая 1), составов $Se_{95}Te_5$ (кривая 2), $Se_{95}Te_5Sm_{0.05}$ (кривая 3) и $Se_{95}Te_5Sm_1$ (кривая 4) при мощности лазерного излучения 4 мВт.

на пленку лазерного луча был равен ~ 4 мкм. Приемником излучения служила охлаждаемая CCD-камера ($T \approx -70^\circ C$), работающая в режиме счета фотонов, время экспозиции при этом составляло 1 мин.

3. Результаты и их обсуждение

Спектры КРС пленок аморфного селена (кривая 1), $Se_{95}Te_5$ (кривая 2) и $Se_{95}Te_5$, легированного самарием (кривая 3, 4), представлены на рисунке. Как видно из рисунка, в спектре аморфного селена наблюдается хорошо выраженный широкий пик с максимумом 40.5 см^{-1} и относительно узкий пик с максимумом 254 см^{-1} . Пик с максимумом 251 см^{-1} , близкий по значению к узкому пику, наблюдался и в других работах, посвященных аморфному селену [18–21], и приписывался колебательной моде ковалентной связи Se–Se, длина которой составляет 2.35 \AA [18]. В ХСП составах $Se_{95}Te_5$ и $Se_{95}Te_5$, легированных разными процентами самария, указанные пики сохраняются. Однако в зависимости от химического состава и концентрации легирующих атомов указанные пики подвергаются изменениям и появляются новые пики. При частичной замене атомов селена атомами теллура ($Se_{95}Te_5$) интенсивность указанного пика уменьшается и появляется полоса с максимумом 211.7 см^{-1} , которая, согласно [22], соответствует колебаниям связи Se–Te. Известно, что аморфный селен состоит из длинных полимерных цепей и восьмичленных колец, внутри которых между атомами существуют ковалентные связи, а между различными структурными элементами вандер-ваальсовы связи [23]. Добавка теллура к аморфному селену приводит к частичному разрушению кольцевых молекул и укорачиванию полимерных цепей. В результа-

те этого число связей Se–Se уменьшается, и образуются связи Se–Te, сопровождающиеся появлением полосы (211.7 см^{-1}), соответствующей указанным связям. Как видно из рисунка, легирование самарием изменяет форму и интенсивность пиков в спектре КРС. При этом продолжается уменьшение интенсивности пика полосы при 254 см^{-1} и рост пика полосы при 211.7 см^{-1} , а также слабое расширение последнего в низкочастотную сторону спектра. Последнее, по-видимому, связано с химической активностью атомов самария, образующих связи как с селеном, так и с теллуrom ($Sm\text{--}Se$, $Sm\text{--}Te$, $Se\text{--}Sm\text{--}Te$, а также пирамидальные структурные элементы с участием атомов самария $SmSe_xTe_{3-x}$). Частоты колебательных мод, соответствующие указанным связям, близки друг другу и, перекрываясь, образуют полосы.

Как уже было отмечено, в спектрах исследованных образцов наблюдаются хорошо выраженные пики с максимумами, находящимися в интервале частот $37.1\text{--}40.5\text{ см}^{-1}$. Существование указанных пиков является универсальной особенностью спектров КРС стеклообразных и аморфных тел. Данные пики не проявляются в спектрах кристаллов соответствующих материалов. Отмеченные особенности спектров КРС связаны с тем, что в отличие от кристаллов, где в низкоэнергетической области плотность колебательных состояний (ПКС) описывается дебаевским законом, в стеклах и аморфных телах в указанной области существует избыточная ПКС, превышающая в несколько раз дебаевскую. Природа избыточной ПКС окончательно не установлена и является объектом дискуссии. Совпадающие мнения различных исследователей заключаются в том, что область локализации колебательных возбуждений, ответственных за избыточную ПКС в стеклах, содержит примерно сто атомов и поэтому несет информацию о структуре материала на масштабах среднего порядка (несколько нанометров) [24,25]. Показано, что низкочастотный пик связан с рассеянием света 1-го порядка на колебательных возбуждениях, подчиняющихся статистике Бозе, и поэтому носит название „бозонного“. Бозонный пик характеризуется такими параметрами, как положение максимума, интенсивность и полуширина максимума полосы (ширина, соответствующая половине максимума). Обычно для сравнения различных образцов следят за изменениями отношения I/I_0 и полуширины $\Delta\omega$, принимающихся как характеристики среднего и ближнего порядков соответственно [26]. Величины I и I_0 — это интенсивности, соответствующие максимумам бозонного пика и пика, обусловленного колебанием ковалентной связи Se–Se. В таблице приведены значения указанных величин для различных образцов.

Величины	Se	$Se_{95}Te_5$	$Se_{95}Te_5Sm_{0.05}$	$Se_{95}Te_5Sm_1$
I/I_0	0.75	1.43	1.14	1.51
$\Delta\omega, \text{ см}^{-1}$	100	84	84	84

Как видно из таблицы, добавка теллура в аморфный селен, а также легирование самарием системы $\text{Se}_{95}\text{Te}_5$ приводит к росту I/I_0 и при этом величина $\Delta\omega$ почти не изменяется, но слабо уменьшается по отношению к селену. Исходя из этих данных, можно предположить, что добавка теллура приводит к изменению как ближнего, так и среднего порядков, а легирование самарием приводит только к изменению в масштабе среднего порядка, причем увеличивает степень неупорядоченности. В работе [27] при исследовании зависимости плотности дефектов (оборванных связей) N_D от характеристики структуры $\alpha\text{-Si:H}$ на уровне среднего порядка показано, что разупорядочение растёт с увеличением концентрации заряженных дефектов. При изучении дрейфовой подвижности носителей заряда в Se-Te нами [28] показано, что при введении теллура в аморфный селен происходит сильное увеличение концентрации заряженных дефектов D^+ и D^- , которое должно сопровождаться разупорядочением на уровне среднего порядка, что действительно наблюдается в настоящих исследованиях.

Как уже было отмечено, добавка теллура в аморфный селен приводит к разрушению колец Se_8 и укорачиванию полимерных цепей, что сопровождается увеличением числа оборванных связей и концентрации заряженных дефектов, т.е. растёт разупорядочение в масштабе среднего порядка. Рост отношения I/I_0 при легировании самарием можно объяснить тем, что самарий как химически активный элемент образует ковалентные связи Sm-Se , Sm-Te , Se-Sm-Te , а также пирамидальные структурные элементы $\text{SmSe}_x\text{Te}_{3-x}$. Указанные структурные единицы образуют нановключения в аморфной матрице и, располагаясь хаотично, увеличивают степень неупорядоченности на уровне среднего порядка. Уменьшение $\Delta\omega$, как известно [27], свидетельствует об уменьшении дисперсии валентного угла, т.е. об упорядочении на уровне ближнего порядка. Неизменность $\Delta\omega$ при легировании показывает независимость ближнего порядка от концентрации легирующих атомов.

4. Заключение

Исследованы спектры КРС термически напыленных пленок аморфного селена, чистого ХСП состава $\text{Se}_{95}\text{Te}_5$, а также $\text{Se}_{95}\text{Te}_5$, легированного самарием. В аморфном селене наблюдается узкая полоса с максимумом 254 см^{-1} , соответствующая колебательной моде ковалентной связи Se-Se . В $\text{Se}_{95}\text{Te}_5$ интенсивность указанного пика уменьшается и появляется новая полоса с максимумом 211.7 см^{-1} , что связано с уменьшением доли связи Se-Se и образованием связи Se-Te . При легировании $\text{Se}_{95}\text{Te}_5$ самарием последняя полоса уширяется и продолжает расти по интенсивности. Такое поведение спектров КРС объясняется образованием связей Sm-Se , Sm-Te , Se-Sm-Te , а также пирамидальных структурных элементов $\text{SmSe}_x\text{Te}_{3-x}$. Во всех образцах наблюдался хорошо выраженный пик, так называемый „бозонный“

пик, с максимумом, находящимся в интервале частот $37.1\text{--}40.5\text{ см}^{-1}$. Судя по изменениям интенсивности и полуширины указанного пика высказаны некоторые соображения о влиянии химического состава и легирования на локальную структуру исследованных материалов. Показано, что добавка теллура в аморфный селен, а также легирование самарием системы $\text{Se}_{95}\text{Te}_5$ приводят к росту степени неупорядоченности на уровне среднего порядка. Степень упорядоченности структуры на уровне ближнего порядка в системе $\text{Se}_{95}\text{Te}_5$ незначительно выше, чем в аморфном селене, и не изменяется легированием.

Авторы статьи выражают благодарность сотруднику Инновационного сектора С.С. Бабаеву за помощь, оказанную при проведении эксперимента.

Список литературы

- [1] A. Zakery, S.R. Elliott. *J. Non-Cryst. Sol.*, **330**, 1 (2003).
- [2] J. Sanghera, I. Aggarwal. *J. Non-Cryst. Sol.*, **256–257**, 6 (1999).
- [3] J.S. Sanghera, I.D. Aggarwal, L.B. Shaw, C.M. Florea, P. Pureza, V.G. Nguyen, F. Kung. *Optoelectron. Adv. Mater.*, **8**, 2148 (2006).
- [4] Ke. Tanaka. *Sol. St. Mater. Sci.*, **1**, 567 (1996).
- [5] K. Shimakawa, A. Kolobov, S.R. Elliott. *Adv. Phys.*, **44**, 475 (1995).
- [6] А.И. Исаев, С.И. Мехтиева, С.Н. Гарибова, Р.И. Алекперов, В.З. Зейналов. *ФТП*, **45**, 1026 (2011).
- [7] И.В. Фекешгази, К.В. Май, Н.И. Мателешко, В.М. Мица, Е.И. Бокач. *ФТП*, **39**, 986 (2005).
- [8] А.И. Исаев, С.И. Мехтийева, Н.З. Жалилов, Р.И. Алекперов, В.З. Зейналов. *J. Optoelectron. Adv. Mater.-RC*, 1 ISS, **8**, 368 (2007).
- [9] А.И. Исаев, Л.П. Казакова, Э.А. Лебедев, С.И. Мехтиева, И.И. Ятлинко. *А.с. № 1512015 (М., 1989)*.
- [10] I. Aggarwal, J. Sanghera. *J. Optoelectron. Adv. Mater.*, **4**, 665 (2002).
- [11] J. Viens, C. Meneghini, A. Villeneuve, T. Galstian, E. Knystautas, M. Duguay, K. Ricardson, T. Cardinal. *Lightwave Technol.*, **17**, 1184 (1999).
- [12] Y. Ruan, W. Li, R. Jarvis, N. Madsen, A. Rode, B. Luther-Davies. *Opt. Express*, **12**, 5140 (2004).
- [13] H.Y. Hwang, G. Lenz, M.E. Lines, R.E. Slusher. *U.S. Patent N 6*, **208**, 792 (March 27, 2001).
- [14] A.K. Campbell. *U.S. Patent N 20030047765* (pending).
- [15] T. Carrig. *J. Electron. Mater.*, **31**, 759 (2002).
- [16] J. Hegedus, K. Kohary, D.G. Pettifor, K. Shimakawa, S. Kugler. *Phys. Rev. Lett.*, **95**, 206 803 (2005).
- [17] J. Hegedus, K. Kohary, S. Kugler. *J. Non-Cryst. Sol.*, **352**, 1587 (2006).
- [18] R. Lukacs, M. Veres, K. Shimakawa, S. Kugler. *Phys. Status Solidi C*, **8**, 2789 (2011).
- [19] V.V. Poborchii, A.V. Kolobov, K. Tanaka. *Appl. Phys. Lett.*, **72**, 1167 (1998).
- [20] K. Okano, I. Saito, T. Mine, Y. Suzuki, T. Yamada, N. Rupasinghe, G.A.J. Amaratunga, W.I. Milne, D.R.T. Zahn. *J. Non-Cryst. Sol.*, **353**, 308 (2007).

- [21] R.E. Tallman, B.A. Weinstein, A. Reznik, M. Kubota, K. Tanioka, J.A. Rowlands. *J. Non-Cryst. Sol.*, **354**, 4577 (2008).
- [22] A. Mendoza-Galvan, E. Garcia-Garcia, Y.V. Vorobiev, J. Gonzalez-Hernandez. *Microelectron. Engin.*, **51–52**, 677 (2000).
- [23] Г.Б. Абдуллаев, Д.Ш. Абдинов. *Физика селена* (Баку, ЭЛМ, 1975).
- [24] V.K. Malinovsky, V.N. Novikov, P.P. Parshin, A.P. Sokolov, M.G. Zemlyanov. *Europhys. Lett.*, **11**, 43 (1990).
- [25] М.И. Клингер. *УФН*, **152**, 623 (1989).
- [26] A.P. Sokolov, A.P. Shebanin, O.A. Sokolova, M.M. Mezdrogina. *J. Non-Cryst. Sol.*, **99**, 137 (1991).
- [27] О.А. Голикова. *ФТП*, **35**, 1370 (2001).
- [28] С.И. Мехтиева, А.И. Исаев, Э.А. Мамедов. Матер. науч. конф., посвященной 80-летию юбилею Г.А. Алиева (Баку, 2003) с. 21.

Редактор Т.А. Полянская

The features of the lokal structure of $\text{Se}_{95}\text{Te}_5$ chalcogenide glass-like semiconductor doped by samarium

S.I. Mekhtiyeva, A.I. Isayev, S.U. Atayeva, V.Z. Zeynalov

Abdullayev Institute of Physics,
Azerbaijan National Academy of Sciences,
Az-1143 Baku, Azerbaijan

Abstract It was investigated the Raman scattering spectrums of evaporated selenium films, $\text{Se}_{95}\text{Te}_5$ chalcogenide glassy semiconductor, and also same structure doped by Sm. It is shown, that the spectrum of light combinational dispersion of amorphous selenium consists of two strips with 40.5 and 254 cm^{-1} maximums, and the other samples of three strips with 37.1–40.3, 208.8–211.9 and 248.4–253.3 cm^{-1} which strongly changed by doped. Observed features are explained by change of the relative share of various structural units, and also possible the change of local structure at the level of an average and a near order.