

# Дисперсия показателя преломления халькогенидного стеклообразного полупроводника $\text{Se}_{95}\text{Te}_5$ , легированного самарием

© С.У. Атаева<sup>¶</sup>, С.И. Мехтиева, А.И. Исаев

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

(Получена 5 июня 2014 г. Принята к печати 22 декабря 2014 г.)

Исследованием спектра пропускания халькогенидного стеклообразного полупроводника состава  $\text{Se}_{95}\text{Te}_5$ , легированного самарием (0.05, 0.1, 0.25, 0.5, 1 at.%), применением метода Сванепоела (Swanepoel) и одноосцилляторной модели определены энергия осциллятора  $E_0$ , дисперсионная энергия  $E_d$ , оптическая ширина запрещенной зоны  $E_g$ , а также линейный ( $n$ ) и нелинейный ( $n_2$ ) показатели преломления. Изменения в значениях указанных параметров в результате легирования связаны с модификацией локальной структуры и изменением концентрации состояний дефектов.

## 1. Введение

Халькогенидные стеклообразные полупроводники (ХСП) являются привлекательными оптическими материалами благодаря высокому значению их показателя преломления [1], а также ряду фотоиндуцированных явлений (фотопросветление, фотопотемнение, фотокристаллизация и т.д.), происходящих в них [2]. Стекла, содержащие халькогены с большими молярными массами (например, Te), имеют широкое окно прозрачности в инфракрасной области. Нелинейные свойства делают их перспективными для использования в оптических переключателях. Ведутся интенсивные разработки по применению их в планарных и волоконных волноводах.

Кроме того, ХСП материалы легко поддаются модификациям путем изменения химического состава и легирования, что необходимо для интеграции с существующими устройствами различных оптических систем связи. ХСП легко легируются редкоземельными элементами на стадии синтеза, что делает их перспективными материалами в оптоволоконных лазерах и усилителях.

Настоящая работа посвящена исследованию линейных и нелинейных оптических свойств ХСП материала  $\text{Se}_{95}\text{Te}_5$ , легированного самарием. В частности, поставлена цель — изучить влияние примеси самария на линейные и нелинейные показатели преломления термически напыленных пленок  $\text{Se}_{95}\text{Te}_5$ . Для определения нелинейного показателя преломления применен метод, предложенный авторами работы [3], которые использовали линейные оптические постоянные материалов. Они предложили формулы для определения  $n_2$  на базе линейного показателя преломления и параметры дисперсии согласно модели WDD (Wemple-DiDomenico) [4,5]. Выбор указанного ХСП в качестве объекта исследования обусловлен тем обстоятельством, что с добавкой теллура существенно изменяются оптические и фотоэлектрические свойства аморфного селена [6,7]. В частности, изменяются оптическая ширина запрещенной зоны и показатель преломления. Использование самария для легирования связано с тем, что самарий как химически

активный элемент, проявляя двух и трех валентность, должен образовать новые структурные элементы с атомами селена и теллура. Таким образом, использование в качестве добавки теллура и легирующего элемента самария должно привести к модификации структуры аморфного селена, что позволит установить способы управления электронными свойствами.

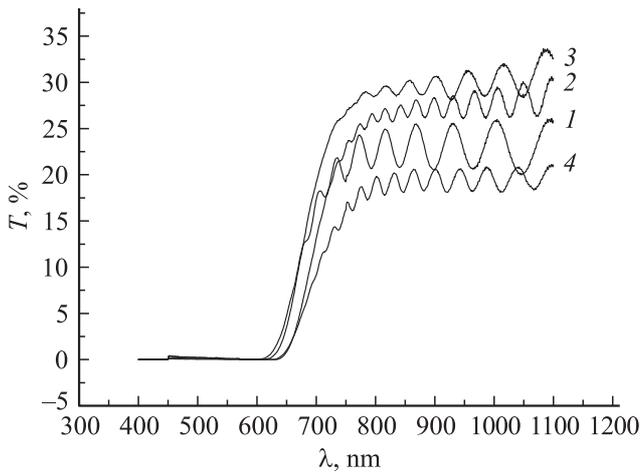
## 2. Методика эксперимента и изготовление образцов

Синтез ХСП состава  $\text{Se}_{95}\text{Te}_5$ , легированного самарием (0.05, 0.1, 0.25, 0.5, 1 at.%), 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 и выдерживались около 12 ч при этой температуре. С целью обеспечения однородности образцов синтез проведен во вращающейся печи, а охлаждение в режиме выключенной печи. Пленки толщиной 3 мкм, используемые в исследованиях получены термическим испарением со скоростью 0.3–0.4 мкм/мин. Спектры оптического пропускания исследованы методом двухлучевой спектроскопии в интервале длин волн 400–1100 nm. Все эксперименты проведены при комнатной температуре.

## 3. Результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлены спектры пропускания ХСП составов  $\text{Se}_{95}\text{Te}_5$ ,  $\text{Se}_{95}\text{Te}_5\text{Sm}_{0.1}$ ,  $\text{Se}_{95}\text{Te}_5\text{Sm}_{0.25}$ ,  $\text{Se}_{95}\text{Te}_5\text{Sm}_1$  (в образцах  $\text{Se}_{95}\text{Te}_5$ , содержащих другие концентрации атомов самария также наблюдаются подобные интерференционные картины). Как видно из рисунка, начиная от значения длины волны падающего света 700 нм в спектрах наблюдаются интерференционные максимумы и минимумы, что позволяет вычислить линейный показатель преломления по способу, предложенному в работе [8]. Для определения значения показателя преломления в

<sup>¶</sup> E-mail: seva\_atayeva@mail.ru



**Рис. 1.** Спектры пропускания пленок  $\text{Se}_{95}\text{Te}_5$  с различным содержанием примеси Sm: 1 —  $\text{Se}_{95}\text{Te}_5$ , 2 —  $\text{Se}_{95}\text{Te}_5\text{Sm}_{0.1}$ , 3 —  $\text{Se}_{95}\text{Te}_5\text{Sm}_{0.25}$ , 4 —  $\text{Se}_{95}\text{Te}_5\text{Sm}_1$  при комнатной температуре.

коротковолновой области использована эмпирическая формула, предложенная Коши для аппроксимации зависимости показателя преломления среды от длины волны [8–9]:

$$n = a + b/\lambda^2, \quad (1)$$

где  $\lambda$  — длина волны в вакууме,  $a$  и  $b$  — постоянные, значения которых для каждого материала должны быть определены на опыте. График зависимости от длины волны показателя преломления, соответствующего уравнению (1) представлен на рис. 2, *a*. Как видно из рисунка, с увеличением длины волны значение показателя преломления уменьшается, т. е. наблюдается нормальная дисперсия. Следует отметить, что погрешность определения линейного показателя преломления предложенным методом вне спектральной области прозрачности составляет  $\pm 1\%$  [8,9].

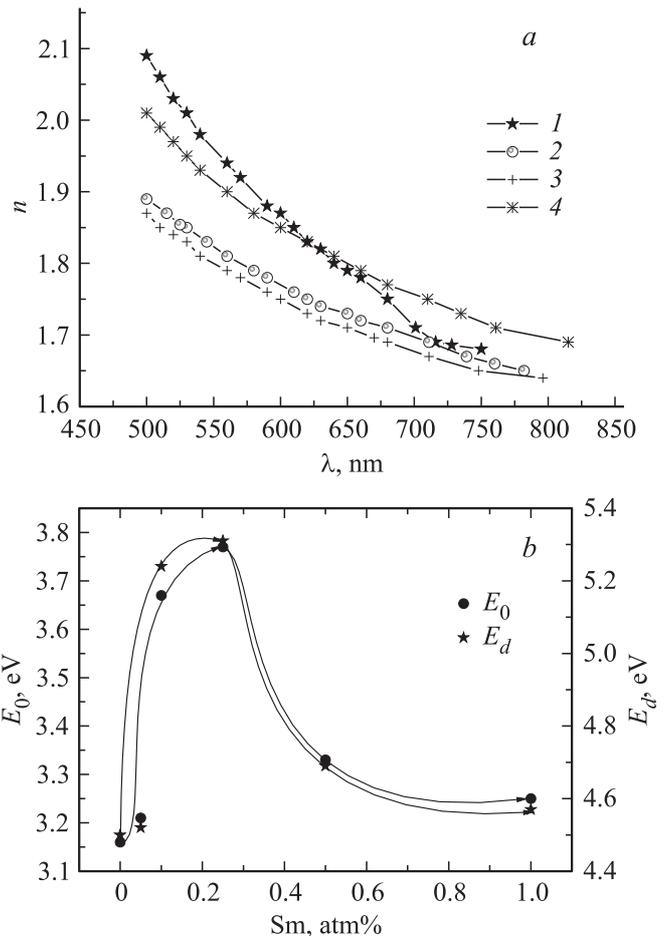
Согласно [4,5,10], дисперсия оптических параметров в рамках одноосцилляторной модели хорошо описывается выражением

$$n^2 = 1 + \frac{E_0 E_d}{E_0^2 - E^2}, \quad (2)$$

где  $E$  — энергия фотона;  $E_0$ ,  $E_d$  — параметры одноосцилляторной модели. В этом выражении  $E_0$  определяет энергию осциллятора, связанного со средней энергетической щелью, т. е. с энергией химической связи между атомами, входящими в аморфную матрицу. Впервые автором работы [11] показано, что в ХСП системе  $\text{As}_x\text{Se}_{100-x}$  между энергией осциллятора и оптической шириной запрещенной зоны, определяемой методом Тауца [12], выполняется соотношение  $E_0 \approx 2E_g$ . Впоследствии было выяснено [13–14], что указанное соотношение выполняется и для других халькогенидных стеклообразных пленок. Наши исследования показали, что для состава  $\text{Se}_{95}\text{Te}_5$ , легированного самарием, указанное соотношение также выполняется.  $E_d$  зависит

от мнимой части диэлектрической проницаемости [4,5] и является дисперсионной энергией, характеризующей силу межзонных переходов. Следует отметить, что формула (2) успешно используется для интерпретации дисперсионных параметров в кристаллических и аморфных материалах [4,5]. Для определения дисперсионных параметров использованы графики зависимости  $(n^2 - 1)^{-1}$  от  $E^2$ , где по наклону графика определяется  $(E_0 E_d)^{-1}$ , а по пересечению с осью ординат  $E_0/E_d$ .

Полученные значения параметров осциллятора ( $E_0$ ,  $E_d$ ) в зависимости от концентрации атомов примеси представлены на рис. 2, *b*. Видно, что концентрационная зависимость дисперсионных параметров ( $E_0$  и  $E_d$ ) исследованных ХСП имеет немонотонный характер. С увеличением концентрации примесей (до  $\sim 0.25$  ат.%)  $E_0$  и  $E_d$  растут, при дальнейшем увеличении концентрации значения указанных параметров уменьшаются. Для интерпретации особенности влияния примеси самария на дисперсионные параметры применены современные



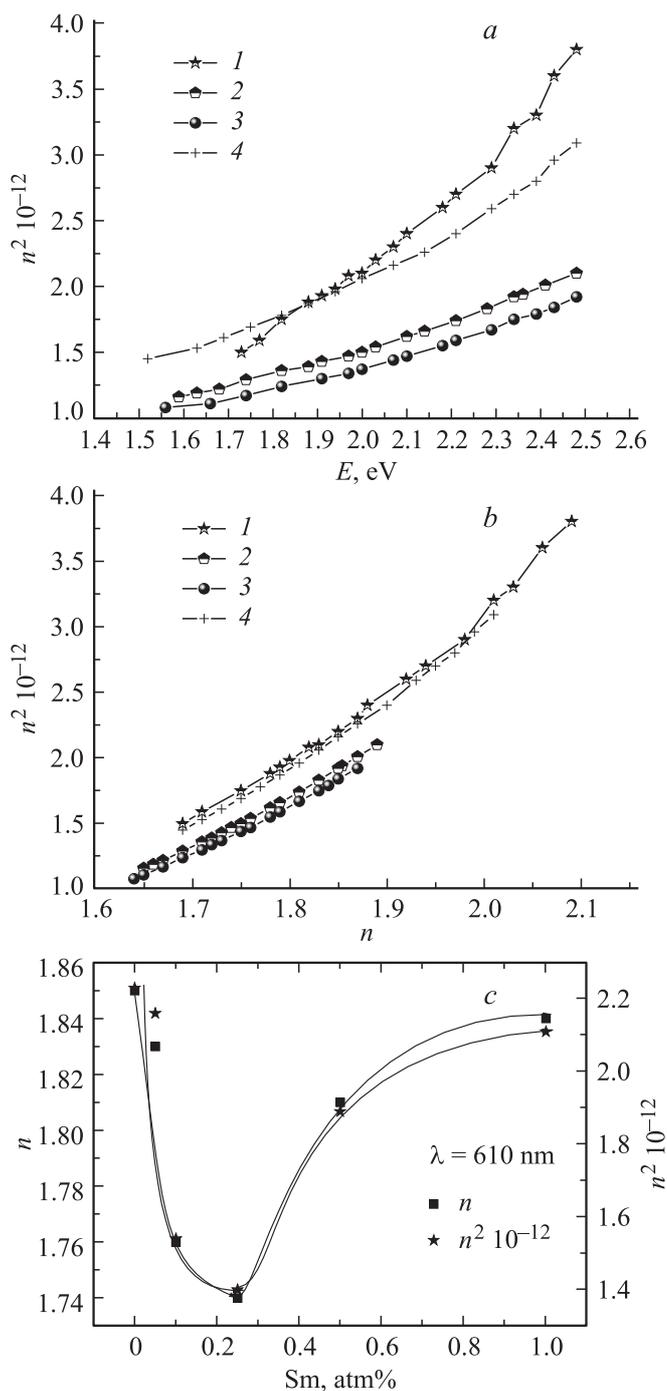
**Рис. 2.** Спектральные зависимости показателя преломления ХСП состава  $\text{Se}_{95}\text{Te}_5$  с различным содержанием примеси Sm: 1 —  $\text{Se}_{95}\text{Te}_5$ , 2 —  $\text{Se}_{95}\text{Te}_5\text{Sm}_{0.1}$ , 3 —  $\text{Se}_{95}\text{Te}_5\text{Sm}_{0.25}$ , 4 —  $\text{Se}_{95}\text{Te}_5\text{Sm}_1$  (*a*) и зависимости дисперсионных параметров  $E_0$ ,  $E_d$  от концентрации атомов самария Sm (0.05, 0.1, 0.25, 0.5, 1 ат%) (*b*).

представления о структуре ХСП, а также структурные модификации, вызванные атомами редкоземельных элементов. Аморфный  $Se_{95}Te_5$ , как представитель ХСП материалов, содержит оборванные связи, с которыми связаны заряженные центры с отрицательной корреляционной энергией ( $U$ -центры), а также пустоты, диаметром меньше нанометра. Атомы самария в малых концентрациях в основном наполняют существующие пустоты и из-за химической активности сшивают цепные молекулы. При этом часть химических связей  $Se-Te$  и  $Se-Se$  с меньшей энергией заменяются связями  $Sm-Te$ ,  $Sm-Se$  с большей энергией, что сопровождается ростом  $E_0$  и  $E_g$ . Одновременно с этим ликвидируется дефицит плотности, а также растет среднее координационное число, сопровождающееся ростом  $E_d$ . Атомы самария в больших концентрациях, распределяясь по всей матрице в виде положительных ионов, создают новые заряженные центры и таким образом увеличивается концентрация  $U$ -центров. В результате этого растет концентрация локальных состояний внутри запрещенной зоны у края разрешенной зоны и уменьшаются  $E_d$ ,  $E_0$  и  $E_g$ .

В среде, подвергающейся действию света высокой интенсивности, возникают нелинейные оптические эффекты. При этом поляризуемость зависит от напряженности электрического вектора падающего света по квадратичному закону:  $\Delta n = n_2|E|^2$ , где  $\Delta n$  — изменение показателя преломления, вызванное светом большой интенсивности,  $E$  — напряженность электрического вектора светового луча,  $n_2$  — нелинейный показатель преломления. Авторы работы [3] предложили формулу, позволяющую определить  $n_2$ , используя линейный показатель преломления и дисперсионные (WDD) параметры ( $E_0$  и  $E_d$ ):

$$n_2 = \frac{(n^2 + 2)^2(n^2 - 1)E_d}{48\pi n N(E_0)^2}, \quad (3)$$

где  $N$  — плотность поляризованных элементов (определяемое соотношением плотность/молярный объем). На рис. 3 показаны зависимости  $n_2$  от энергии падающего фотона (рис. 3, *a*), от  $n$  (рис. 3, *b*), а также зависимости  $n$  и  $n_2$  от концентрации легирующих атомов (рис. 3, *c*). Как видно из этого рисунка,  $n_2$  растет с увеличением как энергии фотона, так и  $n$ . Зависимость  $n_2$  от концентрации легирующих атомов повторяет такую же зависимость, как и для  $n$ . Согласно [1,15,16], поведение нелинейного показателя преломления в зависимости от концентрации атомов примеси удовлетворительно можно объяснить изменением оптической ширины запрещенной зоны и концентрации дефектных состояний. Авторы указанных работ утверждают, что рост ширины запрещенной зоны и уменьшение концентрации дефектных состояний приводят к уменьшению  $n_2$ , а противоположное изменение этих величин обуславливает рост  $n_2$ . Как уже было отмечено, зависимость ширины запрещенной зоны и концентрации дефектных состояний немонотонно зависят от концентрации



**Рис. 3.** Зависимости нелинейного показателя преломления  $n_2$  от энергии падающего фотона (*a*); от линейного показателя преломления  $n$  (*b*) и зависимости ( $n$ ,  $n_2$ ) от концентрации примесных атомов Sm (0.05, 0.1, 0.25, 0.5, 1 at%), при длине волны падающего излучения  $\lambda = 610$  нм (*c*).

примесных атомов. С ростом концентрации примесных атомов  $E_g$  сначала растет, затем уменьшается, а концентрация дефектных состояний сначала уменьшается и дальше растет. Таким образом, полученные результаты согласуются с механизмом, предложенным в работах [1,15,16].

#### 4. Заключение

Исследованием спектра пропускания ХСП состава  $\text{Se}_{95}\text{Te}_5$ , легированного самарием (0.05, 0.1, 0.25, 0.5, 1 at.%), применением метода Сванепоела (Swanepoel) и одноосцилляторной модели определены энергия осциллятора  $E_0$ , дисперсионная энергия  $E_d$ , оптическая ширина запрещенной зоны  $E_g$ , а также линейный ( $n$ ) и нелинейный ( $n_2$ ) показатели преломления.

Показано, что значения вышеуказанных параметров немонотонно зависят от концентрации примесных атомов: с увеличением концентрации примесей (до  $\sim 0.25$  at.%)  $E_0$ ,  $E_g$  и  $E_d$  растут, а  $n$  и  $n_2$  уменьшаются. При дальнейшем увеличении концентрации примесей наоборот значения  $E_0$ ,  $E_g$  и  $E_d$  уменьшаются, а  $n$  и  $n_2$  растут. Такое изменение в оптических параметрах объяснены особенностями распределения примесных атомов в образцах, модификацией локальной структуры и изменением концентрации дефектных состояний, вызванных легированием.

#### Список литературы

- [1] L. Petit, N. Carlie, H. Chen, S. Gaylord, J. Massera, G. Boudebs, J. Hu, A. Agarwal, L. Kimerling, K. Richardson. *J. Sol. St. Chem.*, **182**, 2756, (2009).
- [2] Y. Gueguen, J.C. Sangleboeuf, V. Keryvin, E. Lepina, Z. Yang, T. Rouxel, C. Point, B. Bureou, X.-H. Zhang, P. Lucas. *Phys. Rev. B* **82**, 134 114, (2010).
- [3] J. Fournier, E. Snitzer. *IEEE J. Quant. Electron.*, **10**, (5), 473, (1974).
- [4] S.H. Wemple, M. DiDomenico. *Phys. Rev. B*, **3**, 1338 (1971).
- [5] S.H. Wemple. *Phys. Rev. B*, **7**, 3767, (1973).
- [6] Г.Б. Абдуллаев, Д.Ш. Абдинов. *Физика селена* (Баку, Элм, 1975).
- [7] A. Mendoza-Galvan, E. Garcia-Garcia, Y.V. Vorobiev, J. Gonzalez-Hernandez. *Microelectron. Engin.*, **51–52**, 677 (2000).
- [8] R. Swanpoel. *J. Phys. E: Sci. Instrum.*, **16** (1)2, 1214 (1983).
- [9] R. Swanpoel. *J. Phys. E: Sci. Instrum.*, **17** (10), 896 (1984).
- [10] Pankaj Sharma, S.C. Katyal. *J. Appl. Phys.*, **107**, 113 527 (2010).
- [11] K. Tanaka. *Thin Sol. Films*, **66** (3), 271 (1980).
- [12] D.L. Wood, J. Tauc. *Phys. Rev. B*, **5**, 3144 (1972).
- [13] J.M. Gonzalez-Leal, A. Ledesma, A.M. Bernal-Oliva, R. Prieto-Alcon, E. Marquez, J.A. Angel, J. Carabe. *Mater. Lett.*, **39**, 232, (1999).
- [14] T.I. Kosa, T. Wagner, P.I.S. Ewuen, A.E. Owen. *Phil. Mag. B*, **71** (3), 311 (1995).
- [15] Neha Sharma, Sunanda Sharda, S.C. Katyal, Vineet Sharma, Pankaj Sharma. *Electron. Mater. Lett.*, **10** (1), 101 (2014).
- [16] J.T. Gopinath, M. Soljacic, E.P. Ippen, V.N. Fuflyigin, W.A. King, M. Shurgalin. *J. Appl. Phys.*, **96**, 6931 (2004).

Редактор Т.А. Полянская

#### Dispersion of refraction index of $\text{Se}_{95}\text{Te}_5$ chalcogenide glass-like semiconductor doped by samarium

S.U. Atayeva, S.I. Mekhtiyeva, A.I. Isayev

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

**Abstract** By investigation of transmission spectrum of  $\text{Se}_{95}\text{Te}_5$  CGS structure doped by Sm (0.05, 0.1, 0.25, 0.5, 1 at.%) the oscillator energy ( $E_0$ ), dispersion energy ( $E_d$ ), optical band gap ( $E_g$ ), also linear ( $n$ ) and nonlinear ( $n_2$ ) refraction indexes have been defined by using the Swanepoel method and one-oscillator model. Value changes of the specified parameter as a result of an alloying are explained by local structure modification and the changes of defective states concentration.