

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

© С.У. Атаева[¶], 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 nm 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

[¶] E-mail: seva_atayeva@mail.ru

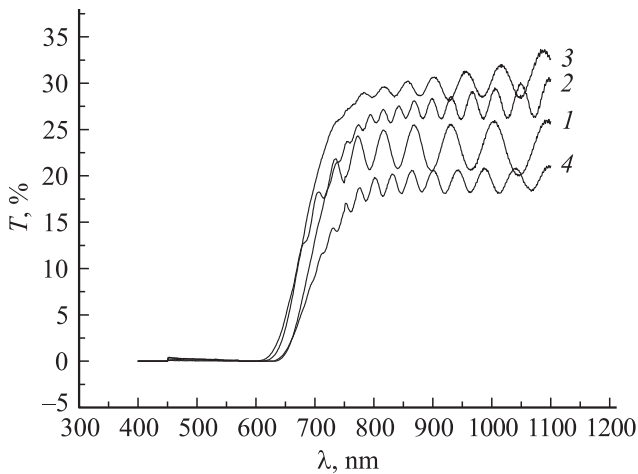


Рис. 1. Спектры пропускания пленок $\text{Se}_{95}\text{Te}_5$ с различным содержанием примеси Sm: 1 — $\text{Se}_{95}\text{Te}_5$, 2 — $\text{Se}_{95}\text{Te}_5\text{Sm}_{0,1}$, 3 — $\text{Se}_{95}\text{Te}_5\text{Sm}_{0,25}$, 4 — $\text{Se}_{95}\text{Te}_5\text{Sm}_1$ при комнатной температуре.

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 λ — 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

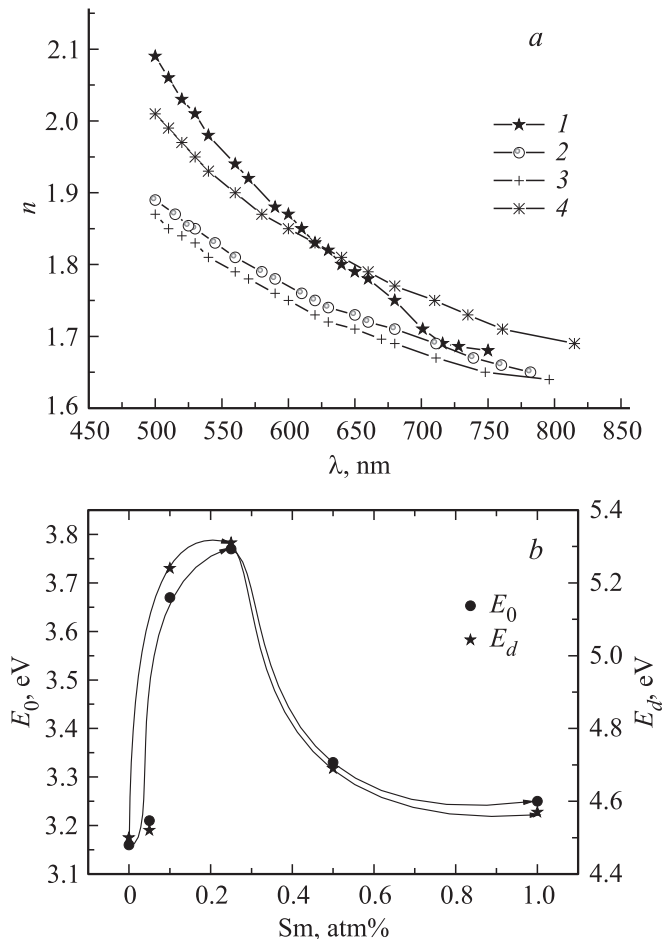


Рис. 2. Спектральные зависимости показателя преломления ХСП состава $\text{Se}_{95}\text{Te}_5$ с различным содержанием примеси Sm: 1 — $\text{Se}_{95}\text{Te}_5$, 2 — $\text{Se}_{95}\text{Te}_5\text{Sm}_{0,1}$, 3 — $\text{Se}_{95}\text{Te}_5\text{Sm}_{0,25}$, 4 — $\text{Se}_{95}\text{Te}_5\text{Sm}_1$ (*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 Δn — 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

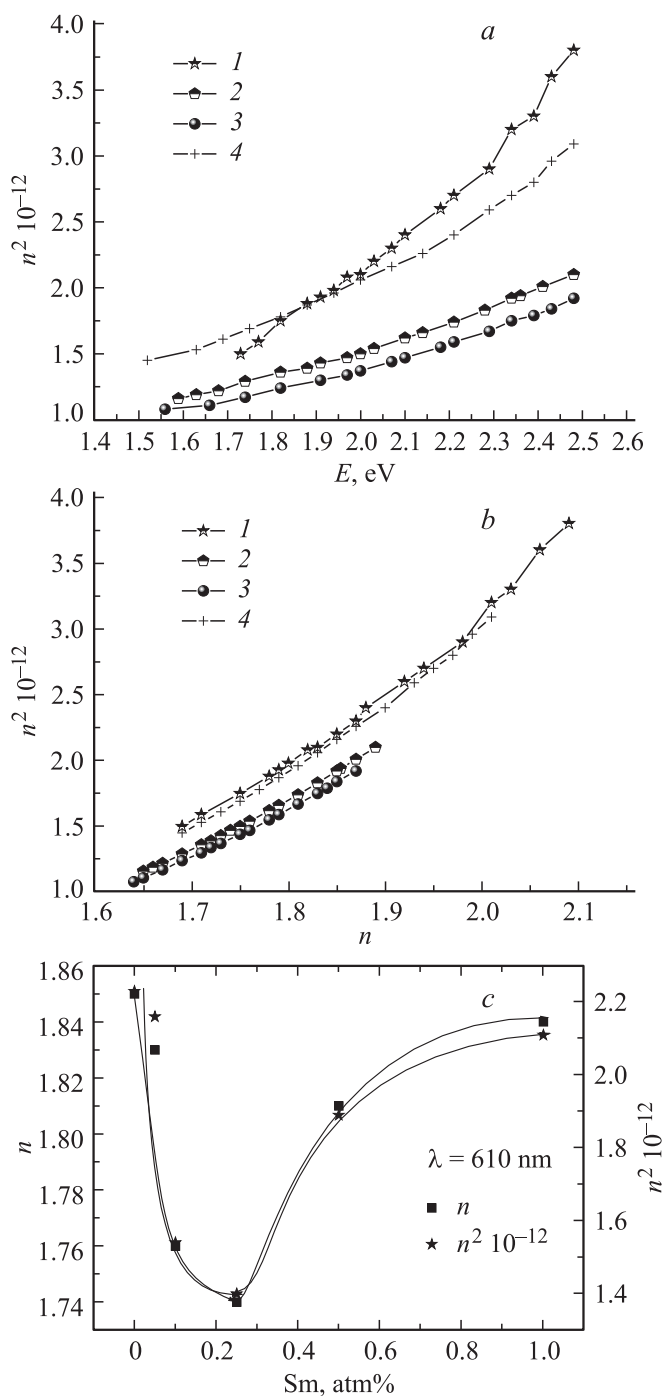


Рис. 3. Зависимости нелинейного показателя преломления n_2 от энергии падающего фотона (*a*); от линейного показателя преломления n (*b*) и зависимости (n , n_2) от концентрации примесных атомов Sm (0.05, 0.1, 0.25, 0.5, 1 ат%), при длине волны падающего излучения $\lambda = 610$ нм (*c*).

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 ~ 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.