

Структура халькогенидного стеклообразного полупроводника $\text{Se}_{95}\text{As}_5$, легированного примесью EuF_3

© С.Н. Гарибова^{1,2}, А.И. Исаев¹, С.И. Мехтиева¹, С.У. Атаева¹

¹ Институт физики Национальной академии наук Азербайджана,
Az-1143 Баку, Азербайджан

² Университет Хазар (Кафедра физики и электроники),
Az-1096 Баку Азербайджан

E-mail: sqaribova@rambler.ru

Поступила в Редакцию 3 апреля 2019 г.

В окончательной редакции 15 апреля 2019 г.

Принята к публикации 22 апреля 2019 г.

Методами рентгеновской дифракции и комбинационного рассеяния света изучена локальная структура пленочных образцов халькогенидного стеклообразного полупроводника $\text{Se}_{95}\text{As}_5$ и $\text{Se}_{95}\text{As}_5(\text{EuF}_3)_x$ ($x = 0.01-1$ ат%). Определены „квазипериод“ структуры, длина корреляции, структурные элементы и химические связи, образующие аморфную матрицу исследованных материалов. Интерпретация полученных результатов проведена в рамках пустотно-кластерной модели Эллиота с учетом химической активности ионов европия.

Ключевые слова: рентгеновская дифракция, рамановская спектроскопия, некристаллические полупроводники, локальная структура, неупорядоченность.

DOI: 10.21883/FTP.2019.11.48451.9127

1. Введение

Халькогенидные стекла являются многообещающими оптическими материалами для создания устройств волоконной и интегральной оптики, а также для использования в системах обработки информации. Это связано с малыми потерями в полосе пропускания, высоким показателем преломления ($\sim 2-4.5$), прозрачностью в ИК-области спектра ($\sim 0.5-12$ мкм), светочувствительностью, высокими значениями нелинейно-оптических параметров и в совокупности с возможностью изменения физико-химических свойств путем варьирования состава [1–3]. Электронные свойства халькогенидных стеклообразных полупроводниковых (ХСП) материалов контролируются центрами с отрицательной эффективной корреляционной энергией (так называемыми U^- -центрами), выгодными состояниями которых являются D^{+-} и D^- -центры, с двумя дырками и двумя электронами соответственно [4]. Относительную концентрацию D^{+-} и D^- -центров можно изменить путем легирования примесями, проявляющимися в виде ионов. Для этого целесообразно использовать редкоземельные элементы [5], так как они в основном проявляются в виде положительных ионов.

В некристаллических материалах порядок в расположении атомов выполняется только в масштабе охватываемой области с размерами ~ 10 Å, т.е. существуют ближний и средний порядок в расположении атомов. Поэтому структурные исследования ХСП материалов заключаются в определении параметров ближнего и среднего порядков, чему и посвящена представленная работа.

В работе методами рентгеновской дифракции и комбинационного рассеяния света исследована структура халь-

когенидного стеклообразного полупроводника $\text{Se}_{95}\text{As}_5$ и $\text{Se}_{95}\text{As}_5(\text{EuF}_3)_x$ ($x = 0.01-1$ ат%). Выбор указанного состава в качестве объекта исследования обусловлен тем обстоятельством, что при замене части атомов селена атомами мышьяка, у которого координационное число больше, чем у селена, происходит частичное разрушение колец Se_8 , сшивание концов цепных молекул и разветвление цепочечной структуры. При этом среднее значение координационного числа увеличивается и получается кристаллизационно устойчивый стеклообразный материал со стабильной матрицей. Преимущество исследования таких объектов обусловлено тем, что определяемые параметры структуры будут стабильными, что очень важно для практических применений. Выбор EuF_3 для легирования связан с тем, что Eu как химически активный элемент может образовывать новые структурные элементы с атомами селена, а также, участвуя как положительный ион, будет способствовать изменению относительной концентрации заряженных центров. Последнее позволит воздействовать на его электронные свойства, что поможет найти пути успешного практического применения указанного ХСП материала.

2. Образцы и методика эксперимента

Структуры Se–As и Se–As– EuF_3 получены сплавлением элементарных веществ особой чистоты в вакуумированных до 10^{-4} мм рт.ст. кварцевых ампулах. Синтез проводили при температуре 1200 К в течение 10 ч с выдержкой по меньшей мере 5 ч во вращающейся печи с последующим охлаждением в режиме выключенной печи. Концентрация примесей была использована в пределах 0.001–1 ат%. Образцы для измерений составляли

пленки толщиной 0.5–8 мкм, полученные термическим испарением со скоростью 0.2–0.5 мкм/с в вакууме с последующим осаждением на стеклянную подложку при давлении 10^{-4} мм.рт.ст. Рентгеноструктурный анализ проводили с использованием дифрактометра D2Phaser фирмы „Bruker“ и $\text{CuK}\alpha$ -лучей с длиной волны излучения $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ в диапазоне углов $2\theta = 50\text{--}80^\circ$. Структурные исследования и расчеты проводились с помощью программ EVA и TOPAZ. Спектры комбинационного рассеяния света исследовались на трехмерном конфокальном рамановском микроскопе Nanofinder 30 (Tokyo Instr.), длина волны возбуждения составляла 532 нм. Радиус сечения падающего на пленку лазерного луча был ~ 4 мкм. Приемником излучения служила охлаждаемая CCD-камера (-70°C), работающая в режиме счета фотонов, время экспозиции 20 с при мощности лазерного излучения 4 мВт, погрешность спектрального разрешения 0.5 см^{-1} . Все эксперименты проводились при комнатной температуре.

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

На рис. 1 показано угловое распределение интенсивности рентгеновской дифракции для пленочных образцов $\text{Se}_{95}\text{As}_5$, $\text{Se}_{95}\text{As}_5(\text{EuF}_3)_{0.25}$ и $\text{Se}_{95}\text{As}_5(\text{EuF}_3)_1$ толщиной 8 мкм в диапазоне углов дифракции 2θ от 50 до 80° (θ — угол Брэгга). Видно, что общая форма этих структур одинакова для чистой и легированной примесью EuF_3 стеклообразной системы Se–As. Рентгенограмма исследованных образцов состоит из двух широких максимумов, охватывающих интервалы $18\text{--}38^\circ$ и $46\text{--}60^\circ$, что указывает на их аморфность.

Рентгенограммы, представленные на рис. 1, характерны для большинства халькогенидных стекол [6–8], имеют относительно резкий максимум, так называемый первый острый дифракционный пик (FSDP — first sharp diffraction peak), отличающийся аномальной температурной зависимостью и давлением [9–12]. FSDP на рентгенограммах ХСП обычно связываются с наличием упорядочения в масштабе среднего порядка [6,13–19]. Согласно пустотно-кластерной модели Эллиотта [13,14] для стеклообразных материалов с тетраэдрическими структурными единицами [20], в отмеченных материалах группы атомов, образующие кластеры, отделены друг от друга пустотами или областями с пониженной атомной плотностью. Взаимное отталкивание электронов уединенных пар на атомах халькогена способствует низкой плотности упаковки. Параметры структуры оценены в рамках упомянутой модели. В частности, оценены R — „квазипериод“ структуры флуктуации плотности распределения атомов [13,14,20], повторяемость которых в определенной области может вызвать появление FSDP, и L — длина корреляции (размер области MRO — medium range order), в которых сохраняется периодичность флуктуации плотности. R и L были рассчитаны по

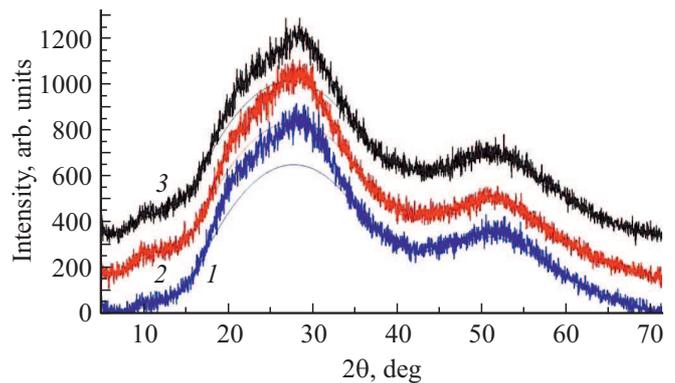


Рис. 1. Рентгенодифракционные спектры пленок ХСП: 1 — $\text{Se}_{95}\text{As}_5$, 2 — $\text{Se}_{95}\text{As}_5(\text{EuF}_3)_1$, 3 — $\text{Se}_{95}\text{As}_5(\text{EuF}_3)_{0.25}$.

формулам [14,17]

$$R \approx 2\pi/Q_1, \quad (1)$$

$$L \approx 2\pi/\Delta Q_1, \quad (2)$$

где Q_1 — значение вектора рассеяния, соответствующее положению FSDP и определяемое по формуле $Q_1 = 4\pi \sin \theta/\lambda$, ΔQ_1 — ширина, соответствующая половине амплитуды максимума FSDP. Полученные значения параметров, характеризующих FSDP и структуру исследованных пленок, приведены в таблице. Используя формулу, предложенную в [15,17], и связывая положение FSDP — Q_1 с диаметром нанопустот (D),

$$Q_1 = 2.3\pi/D, \quad (3)$$

оценены значения D . Полученные результаты также представлены в таблице.

Авторы [10] проанализировали формулы, предложенные различными исследователями [13,14] для определения расстояний межатомных корреляций или расстояний между пустотами, и показали, что во всех случаях полученные результаты близки к значениям диаметра пустот, полученным из формулы (3). Как видно из таблицы, примесь заметно влияет на значение квазипериода, что, по-видимому, связано с большими размерами структурных элементов, образуемых с участием атомов европия, так как ионный радиус европия больше, чем у мышьяка.

На рис. 2 представлен спектр рамановского рассеяния света в пленках аморфного селена (рис. 2, а) и $\text{Se}_{95}\text{As}_5(\text{EuF}_3)_x$ ($x = 0; 0.5; 1 \text{ ат\%}$) (рис. 2, б). Спектр аморфного селена состоит из широкого максимума при частоте 254 см^{-1} и узкого максимума при 236.8 см^{-1} , соответствующих колебаниям кольцевых молекул Se_8 и цепных молекул —Se—Se— [21,22]. При добавке мышьяка в селен максимум при 254 см^{-1} (кривая 1, рис. 2, б) ослабляется, что связано с разрывом части кольцевых молекул. Возникающие пики, в интервале частот $209\text{--}220 \text{ см}^{-1}$ связаны с молекулярным фрагментом типа As_4Se_4 , а пик, наблюдаемый при 225 см^{-1} , также наблюдается во всех ХСП системах, содержащих атомы

Значения параметров ближнего и среднего порядков чистой и содержащей примеси EuF_3 ХСП системы Se–As

ХСП	$2\theta, ^\circ$	FWHM, $^\circ$	$Q_1, \text{Å}^{-1}$	$\Delta Q_1, \text{Å}^{-1}$	$R, \text{Å}$	$L, \text{Å}$	$D, \text{Å}$
$\text{Se}_{95}\text{As}_5$	28.05	13.895	1.9763	0.9597	3.1776	6.54437	3.654
$\text{Se}_{95}\text{As}_5 + 0.25 \text{ ат\% EuF}_3$	27.536	13.628	1.948	0.9418	3.2357	6.668	3.7211
$\text{Se}_{95}\text{As}_5 + 1 \text{ ат\% EuF}_3$	26.837	14.819	1.8924	1.0406	3.3184	6.0349	3.81619

As и Se, и приписывается структурным элементам AsSe_3 [21,23]. Слабый максимум при 170 см^{-1} наблюдается во всех спектрах, представленных на рис. 2, b, что связывается с колебаниями гомеополярной связи As–As [24].

Примесь EuF_3 приводит к существенному изменению рамановского спектра пленок $\text{Se}_{95}\text{As}_5$, появляются узкие пики, свидетельствующие о росте степени упорядочения аморфной матрицы (кривые 2 и 3 на рис. 2, b). Предполагается, что атомы европия, проявляя переменную валентность, образуют химические связи с атомами селена, вследствие чего происходит частичная перестройка аморфной матрицы, т.е. образуются новые структурные элементы с участием атомов европия. Пик при 254 см^{-1} сильно ослабляется, что, по-видимому, связано с более эффективным разрушением кольцевых молекул селена атомами европия. Это приводит к обра-

зованию мостиковых связей между цепями, сшивая концы полимерных цепей в пирамидальную структуру, тем самым способствуя установлению сеточно-цепочечной структуры. Новые пики, появляющиеся в интервале частот $170\text{--}240 \text{ см}^{-1}$, по-видимому, связаны с образованием новых структурных элементов с участием атомов европия, так как европий как химически активный элемент в разных структурных элементах может заменять мышьяк. Предполагается, что пик при 220.7 см^{-1} соответствует колебаниям пирамидального структурного элемента EuSe_3 , пик при частоте 211 см^{-1} — элементам $\text{EuSe}_{3/2}$, а пик, появившийся при 160.4 см^{-1} , относится к колебаниям связи Eu–Se.

4. Заключение

Наблюдаемые широкие максимумы в дифрактограмме пленок $\text{Se}_{95}\text{As}_5$ и $\text{Se}_{95}\text{As}_5(\text{EuF}_3)_x$ ($x = 0.01 - 1 \text{ ат\%}$) свидетельствуют об их аморфности. Основываясь на пустотно-кластерной модели Эллиота, оценены квазипериод флуктуаций атомной плотности, длина корреляции и диаметр нанопустот. Показано, что примесь EuF_3 в основном влияет на значения квазипериода и диаметра нанопустот. Анализом рамановского спектра исследованных пленок определены основные структурные элементы и химические связи, образующие аморфную матрицу ХСП состава $\text{Se}_{95}\text{As}_5$. Изменения, происходящие в спектре $\text{Se}_{95}\text{As}_5$ при легировании примесью EuF_3 , связывались с разрушением некоторых связей и структурных элементов, а также с образованием новых связей с участием атомов европия.

Благодарности

Авторы выражают благодарность сотрудникам Инновационного сектора Института физики НАН Азербайджана С.С. Бабаеву, И.Р. Амирасланову и Е.Р. Алиевой за помощь, оказанную при проведении экспериментов.

Финансирование работы

Работа проведена в Инновационном секторе Института Физики НАН Азербайджана.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

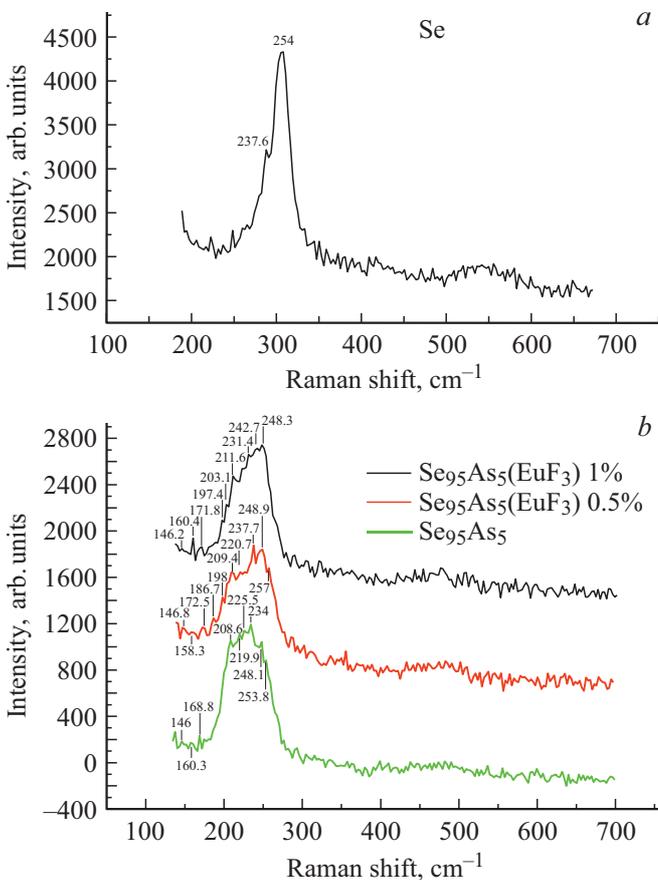


Рис. 2. Рамановские спектры пленок Se (a) и Se–As, Se–As– EuF_3 (b).

Список литературы

- [1] A. Zakery, S. Elliott. *J. Non-Cryst. Sol.*, **1**, 330 (2003).
- [2] J. Sanghera, I. Aggarwal. *J. Non-Cryst. Sol.*, **6**, 256 (1999).
- [3] I. Aggarwal, J. Sanghera. *J. Optoelectron. Adv. Mater.*, **4**, 665 (2002).
- [4] N.F. Mott, E.A. Davis. *Electronic Processes in Non-crystalline Materials* (Clarendon-Press, Oxford, 1971).
- [5] R.I. Alekberov, A.I. Isayev, S.I. Mekhtiyeva, G.A. Isayeva. *Azerbaijan J. Phys.*, **19**, 3 (2013).
- [6] R.I. Alekberov, S.I. Mekhtiyeva, A.I. Isayev, M. Fábíán. *J. Non-Cryst. Sol.*, **470**, 152 (2017).
- [7] R.I. Alekberov, A.I. Isayev, S.I. Mekhtiyeva, G.A. Isayeva. *Chalcogenide Lett.*, **10**, 335 (2013).
- [8] J.P. Neufville, S.C. Moss, S.R. Ovshinsky. *J. Non-Cryst. Sol.*, **13**, 191 (1973).
- [9] L.E. Busse, S.R. Nagel. *Phys. Rev. Lett.*, **47**, 1848 (1981).
- [10] L.E. Busse. *Phys. Rev. B*, **29**, 3639 (1981).
- [11] K. Tanaka. *Phil. Mag. Lett.*, **57**, 183 (1988).
- [12] *Электронные явления в халькогенидных стеклообразных полупроводниках*, под. ред. К.Д. Цэндина (СПб., Наука, 1996).
- [13] S.R. Elliott. *Phys. Rev. Lett.*, **67**, 711 (1991).
- [14] S.R. Elliott. *J. Non-Cryst. Sol.*, **182**, 40 (1995).
- [15] T.S. Kavetsky, O.I. Shpotyuk, V.T. Boyko. *J. Phys. Chem. Solids*, **68**, 712 (2007).
- [16] T.S. Kavetsky, O.I. Shpotyuk. *J. Optoelectron. Adv. Mater.*, **7**, 2267 (2007).
- [17] O.I. Shpotyuk, A. Kozdras, T.S. Kavetsky, J. Filipecki. *J. Non-Cryst. Sol.*, **352**, 700 (2006).
- [18] O.P. Rachek. *J. Non-Cryst. Sol.*, **352**, 3781 (2006).
- [19] А.И. Исаев, С.И. Мехтиева, С.Н. Гарибова, В.З. Зейналов. *ФТП*, **45** (8), 1026 (2011).
- [20] S.R. Elliott. *J. Phys.: Condens. Matter*, **4**, 7661 (1992).
- [21] V. Kovanda, Mir Vicek, H. Jain. *J. Non-Cryst. Sol.*, **88**, 326 (2003).
- [22] V.I. Mikla. *J. Phys.: Condens. Matter*, **9**, 9209 (1997).
- [23] W. Bues, M. Somer, W. Brockner. *Z. Naturforsch., B*, **35**, 1063 (1980).
- [24] C. Zha, R. Wang, A. Smith, A. Prasad, R.A. Jarvis, B. Luther-Davies. *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.*, **18** 389 (2007).

Редактор Г.А. Оганесян

Structure study of $\text{Se}_{95}\text{As}_5$ chalcogenide glassy semiconductor system doped by EuF_3 impurity

S.N. Garibova^{1,2}, A.I. Isayev¹, S.I. Mekhtiyeva¹, S.U. Atayeva¹

¹ Institute of Physics,
Azerbaijan National Academy of Sciences,
Az-1143 Baku, Azerbaijan

² Department of Physics and Electronics,
Khazar University,
Az-1096 Baku Azerbaijan

Abstract The local structure of film samples of chalcogenide glassy semiconductor $\text{Se}_{95}\text{As}_5$ and $\text{Se}_{95}\text{As}_5(\text{EuF}_3)_x$ ($x = 0.01-1 \text{ at\%}$) have been studied by X-ray diffraction and Raman scattering. The „quasi-period“ of the structure, the correlation length, the structural elements and chemical bonds that form the amorphous matrix of the materials studied have been determined. Interpretation of results obtained has been carried out within the framework of the Elliot voids-cluster model, taking into account the chemical activity of europium ions.