

Исследование оптических параметров халькогенидной полупроводниковой системы Se—As, содержащей примеси EuF_3

© А.И. Исаев, С.И. Мехтиева, С.Н. Гарибова[¶], Р.И. Алекперов, В.З. Зейналов

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

(Получена 26 января 2011 г. Принята к печати 31 января 2011 г.)

Исследованием оптических свойств халькогенидных стеклообразных полупроводников состава $\text{Se}_{95}\text{As}_5$ с различным содержанием примесей фторидов редкоземельных элементов (EuF_3) определены такие фундаментальные параметры, как показатель преломления, коэффициент экстинкции. Зависимость этих величин от концентрации молекул EuF_3 носит немонотонный характер: малые концентрации (до 0.25 ат%) уменьшают, а большие увеличивают их значения. Анализируя полученные результаты, а также учитывая структурные особенности халькогенидных стеклообразных полупроводников системы $\text{Se}_{95}\text{As}_5$, т.е. наличие упорядоченных микрообластей с высоким координационным числом, отделенных друг от друга областями с пониженной атомной плотностью, сделан вывод, что оптические свойства указанной системы халькогенидных стеклообразных полупроводников можно описывать в рамках модели Пенна.

1. Введение

Халькогенидные стеклообразные полупроводники (ХСП) привлекают внимание исследователей как перспективные материалы для использования в различных электрических переключателях, запоминающих устройствах, в инфракрасной технике, а также в различных акустооптических устройствах [1–3]. Это прежде всего связано с тем, что ХСП материалы обладают рядом свойств, присущих только этим материалам. Они обладают способностью изменять свои электрические, фотоэлектрические и оптические свойства под действием света, т.е. изменять показатель преломления, край оптического поглощения, а также у них появляются неспаренные спины, регистрируемые электронным спиновым резонансом, обладают фотолюминесценцией со стоковым сдвигом, усталостью и т.д. Привлекательность ХСП материалов обусловлена еще тем обстоятельством, что у них подавляющее большинство локальных состояний связано с заряженными дефектами D^- и D^+ (U^- -центрами с отрицательной эффективной энергией корреляции электронов), концентрацию которых можно контролировать введением примесных атомов, проявляющуюся в виде заряженных центров. Это позволяет существенно улучшить параметры переноса электрического заряда и фоточувствительность [4–9].

Использование фторида редкоземельных элементов (EuF_3) в качестве примесей обусловлено двумя особенностями указанных атомов. Во-первых, они проявляются в основном в виде заряженных центров (ионы Eu^{3+} и F^-) и должны влиять на концентрацию U^- -центров. Во-вторых, в запрещенной зоне ХСП создают состояния, обусловленные их $4f$ -состояниями, вследствие чего оптическая ширина запрещенной зоны ХСП перекрывается по энергии электронными переходами, разрешенными

для иона РЗЭ (Eu), что должно приводить к существенному изменению его оптических, фотоэлектрических и электрических свойств [7–10]. Понимание механизмов электронных процессов, ответственных за вышеперечисленные особенности, требует комплексного исследования структуры и физических свойств.

Настоящая работа посвящена исследованию оптических свойств ХСП состава $\text{Se}_{95}\text{As}_5$, содержащего примеси EuF_3 , в частности, определению таких фундаментальных параметров, как оптическая ширина „запрещенной зоны“, показатель преломления, а также коэффициент экстинкции, которые тесно связаны с атомной и электронной структурой материала и энергетическим спектром электронных состояний. Знание указанных параметров также очень важно для проверки перспективности материала в целях оптоэлектроники. Выбор указанного ХСП состава обусловлен тем обстоятельством, что он как по структуре, так и по электронным свойствам более стабилен [4].

2. Методика эксперимента и изготовление образцов

Синтез ХСП состава $\text{Se}_{95}\text{As}_5$ с примесью EuF_3 осуществлялся сплавлением соответствующих количеств химических элементов особой чистоты в вакуумированных кварцевых ампулах при температурах выше 900°C во вращающейся печи с последующим охлаждением в режиме выключенной печи. Примесь вводилась в процессе синтеза, концентрация ее лежала в пределах 0.001–1 ат%.

Спектры оптического пропускания исследованы методом двухлучевой спектроскопии в интервале энергий 1–2.8 эВ. Все эксперименты проведены при комнатной температуре.

[¶] E-mail: sgaribova@rambler.ru

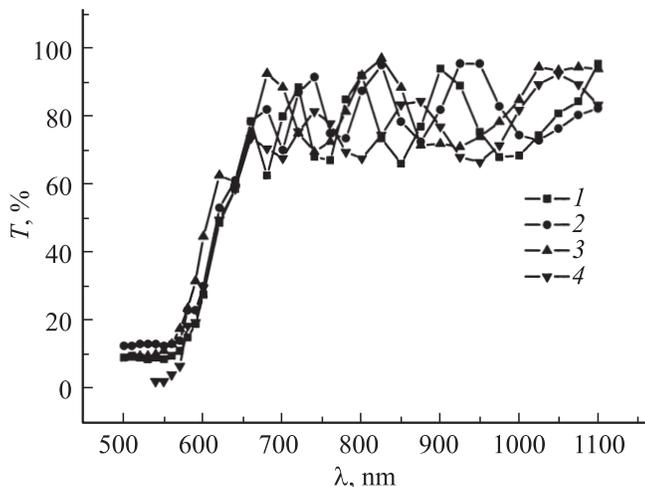


Рис. 1. Спектры оптического пропускания ХСП состава $\text{Se}_{95}\text{As}_5$ с различным содержанием примеси EuF_3 : 1 — $\text{Se}_{95}\text{As}_5$, 2 — $\text{Se}_{95}\text{As}_5(\text{EuF}_3)_{0.05}$ ($N_{\text{EuF}_3} = 0.9 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$), 3 — $\text{Se}_{95}\text{As}_5(\text{EuF}_3)_{0.25}$ ($N_{\text{EuF}_3} = 4.7 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$), 4 — $\text{Se}_{95}\text{As}_5(\text{EuF}_3)_1$ ($N_{\text{EuF}_3} = 1.9 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$).

Образцы для измерений представляли собой слои толщиной 0.5 мкм–2 мм. Тонкие слои были изготовлены методом термического испарения вещества в вакууме 10^{-6} мм рт. ст. на стеклянные подложки.

3. Результаты и их обсуждение

На рис. 1 приведены спектры оптического пропускания $\text{Se}_{95}\text{As}_5$ с различным содержанием примеси EuF_3 . Как видно из рисунка, начиная от значения длины волны падающего света 650 нм, в спектрах наблюдаются интерференционные максимумы и минимумы, что позволяет вычислить такие оптические коэффициенты, как показатель поглощения и коэффициент экстинкции по способу, предложенному в работе [11].

Согласно [11], показатель преломления в участке спектра, соответствующего энергии фотона, где свет слабо поглощается, выражается формулой

$$n = [N + (N^2 - S^2)^{1/2}]^{1/2}, \quad (1)$$

где

$$N = 2S(T_M - T_m)/(T_M T_m) + 1/2(S^2 + 1), \quad (2)$$

T_M и T_m — значения коэффициента пропускания, соответствующие интерференционным максимумам и минимумам соответственно, в спектре пропускания.

Коэффициент экстинкции k вычислен по формуле

$$k = \frac{\alpha\lambda}{4\pi}. \quad (3)$$

Спектральные зависимости показателя преломления (n) (рис. 2, *a*), коэффициента экстинкции (k)

(рис. 2, *b*) $\text{Se}_{95}\text{As}_5$ с различным содержанием примеси EuF_3 приведены на рис. 2. Как видно, значения коэффициентов n и k до значения длины волны падающего света $\lambda \approx 650$ нм монотонно уменьшаются с ростом длины волны, а ее дальнейшее увеличение не влияет на эти величины. На рис. 3 показаны зависимости показателя преломления (рис. 3, *a*) и коэффициента экстинкции (рис. 3, *b*) $\text{Se}_{95}\text{As}_5$ от концентрации молекул EuF_3 . Видно, что влияние примеси EuF_3 на значения коэффициентов n и k носит немонотонный характер: до значения концентрации ~ 0.25 ат% значения n и k уменьшаются, а дальше наблюдается некоторый их рост.

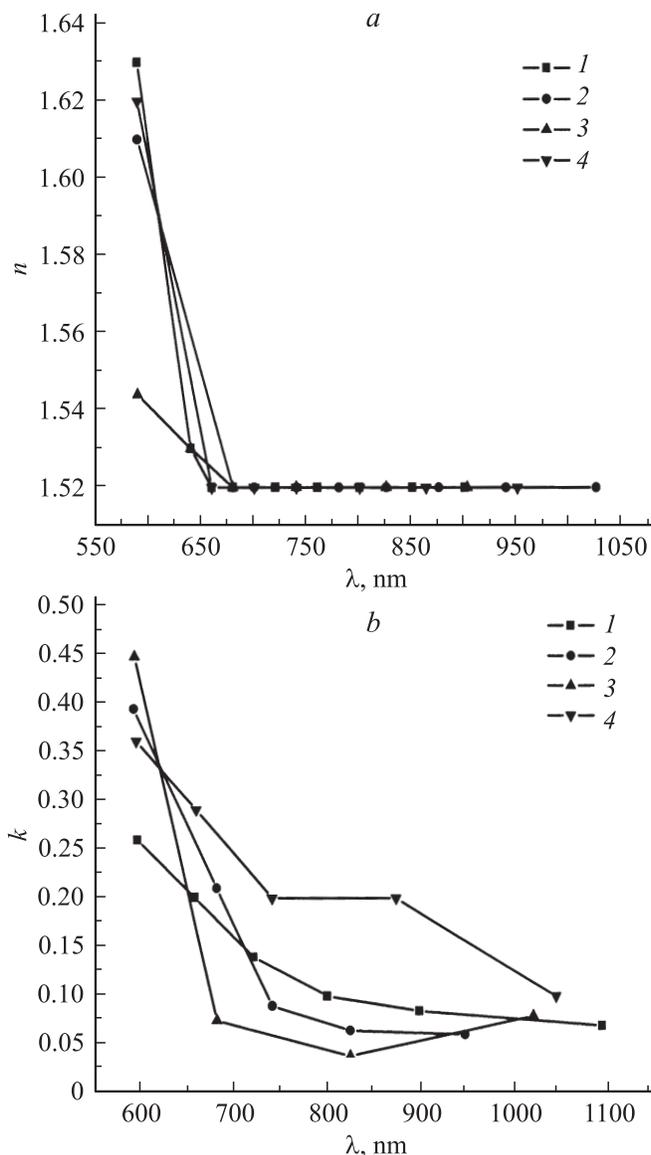


Рис. 2. Спектральные зависимости показателя преломления и коэффициента экстинкции ХСП состава $\text{Se}_{95}\text{As}_5$ с различным содержанием примеси EuF_3 : 1 — $\text{Se}_{95}\text{As}_5$, 2 — $\text{Se}_{95}\text{As}_5(\text{EuF}_3)_{0.05}$ ($N_{\text{EuF}_3} = 0.9 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$), 3 — $\text{Se}_{95}\text{As}_5(\text{EuF}_3)_{0.25}$ ($N_{\text{EuF}_3} = 4.7 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$), 4 — $\text{Se}_{95}\text{As}_5(\text{EuF}_3)_1$ ($N_{\text{EuF}_3} = 1.9 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$).

Как видно из рис. 2, *b* край оптического поглощения до значения концентрации примеси ~ 0.25 ат% смещается в коротковолновую сторону, а при дальнейшем увеличении — в длинноволновую. На рис. 4 представлена зависимость ширины зоны Пенна $\text{Se}_{95}\text{As}_5$ от концентрации молекул EuF_3 , определяемая из рис. 2, *b*. Видно, что влияние примесей на значение ширины зоны Пенна носит сложный характер: низкая концентрация (до 0.25 ат%) увеличивает, а высокая — постепенно уменьшает ее, что свидетельствует о сложности влияния примесных молекул EuF_3 на концентрацию локализованных состояний в щели подвижности. Судя по графикам, представленным на рис. 3 и 4, можем утверждать, что малая концен-

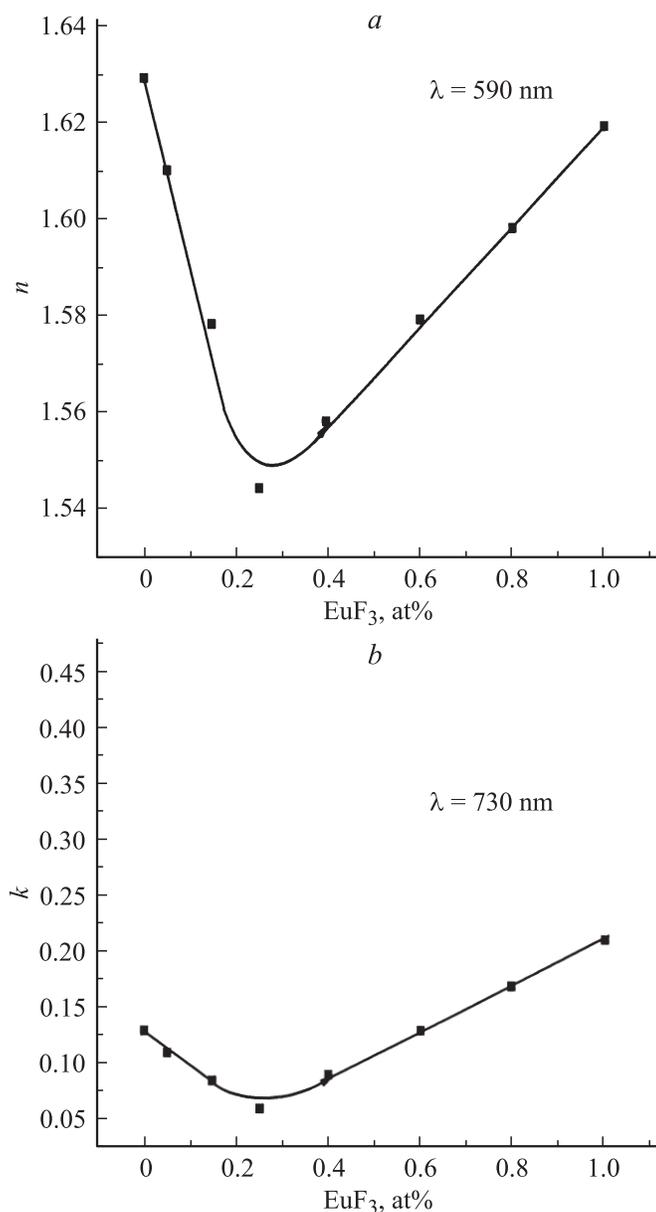


Рис. 3. *a* — зависимости показателя преломления, *b* — зависимости коэффициента экстинкции ХСП состава $\text{Se}_{95}\text{As}_5$ от концентрации EuF_3 ($N_{\text{EuF}_3} = 0.9 \cdot 10^{19} - 1.9 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$).

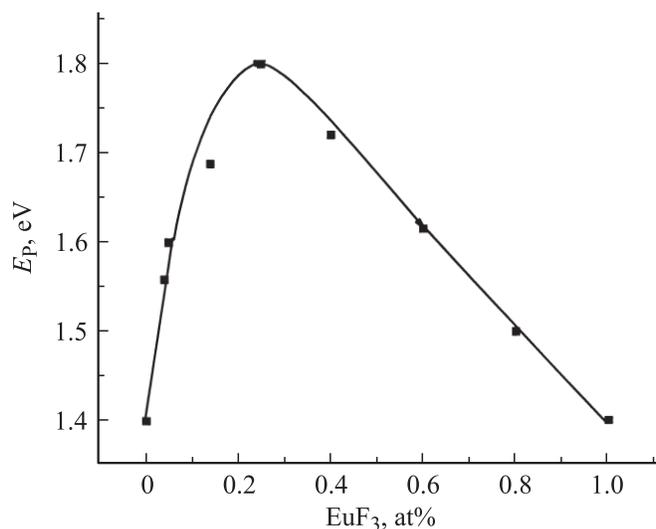


Рис. 4. Зависимость ширины зоны Пенна ХСП системы $\text{Se}_{95}\text{As}_5$ от концентрации молекул EuF_3 ($N_{\text{EuF}_3} = 0.9 \cdot 10^{19} - 1.9 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$).

трация примесных молекул EuF_3 уменьшает, а высокая концентрация увеличивает плотности локализованных состояний в щели подвижности исследуемого материала.

Для объяснения полученных результатов следует обратить внимание на структурные особенности расположения атомов и энергетический спектр электронных состояний в $\text{Se}_{95}\text{As}_5$, а также изменения, происходящие в них при введении примесей фторидов редкоземельных элементов. Согласно [12], ХСП материалы типа, например селенида мышьяка, к которым можно отнести и ХСП состава $\text{Se}_{95}\text{As}_5$, обладают менее лабильной и более жесткой структурой, вследствие чего в указанных материалах формируются упорядоченные микрообласти с высоким координационным числом, отделенные друг от друга областями с пониженной атомной плотностью. Такое различие в расположении атомов приводит к тому, что микроскопическая плотность (ρ) у границы микрообласти с высоким координационным числом становится меньше, чем внутри самой области, что позволяет провести интерпретацию полученных результатов в рамках модели Пенна, развитую для материалов, содержащих поры малых размеров [13]. Согласно [13], статический показатель преломления n_0 связан с плазменной частотой ω_p и энергетической зоной Пенна $\hbar\omega_g$:

$$n_0^2 = 1 + 2/3(\omega_p/\omega_g), \quad (4)$$

где величина $\hbar\omega_g = E_p$ соответствует среднему энергетическому расстоянию между валентной зоной и зоной проводимости, ω_p выражается через формулы

$$\omega_p^2 = (4\pi e^2/m)(\rho N_A/A)n_v, \quad (5)$$

где e и m — заряд и масса электрона; ρ — плотность материала; A — молекулярная масса; N_A — число Авогадро; n_v — число валентных электронов на атом.

Согласно [14], ширина запрещенной зоны в рамках модели Пенна $\hbar\omega_g$ должна уменьшаться как квадрат среднего координационного числа C , а плазменная энергия $\hbar\omega_p$, соответствующая коллективному возбуждению электронного газа, локализованного в основном в плотных областях случайной сетки с высоким координационным числом, — как квадратный корень из макроскопической атомной плотности ρ . Уравнение (4) при этом, например, для a -Si имеет такой вид [15]:

$$n^2 = 1 + 2/3(\omega_p/\omega_g)(\rho/\rho^0)^{1-4f}, \quad (6)$$

где $f = d \ln C / d \ln \rho$, C — среднее координационное число, индекс „нуль“ обозначает параметр полностью координированного вещества.

Если принять, что введенные EuF_3 проявляются в виде ионов Eu^{3+} и F^- и в малых количествах, в основном наполняют существующие пустоты, то они будут способствовать устранению неоднородностей, связанных с дефицитом плотности в указанных областях, и одновременно благодаря химической активности будут способствовать образованию структурного элемента типа EuSe_3 , SeF_6 , вследствие чего уменьшится концентрация оборванных связей, сопровождаемая уменьшением плотности локализованных состояний в щели подвижности и связанная с заряженными дефектами (U^- -центрами) и ослаблением флуктуаций электростатического потенциала. Последние факторы приводят к постепенному уменьшению показателя преломления и коэффициента экстинкции (рис. 3), а также к увеличению ширины зоны Пенна (рис. 4). При больших концентрациях примесных молекул EuF_3 , ионы Eu^{3+} и F^- распределяются по всей матрице, и в щели подвижности $\text{Se}_{95}\text{As}_5$ образуются новые локальные состояния, связанные с ионами Eu^{3+} и F^- , приводящие к усилению флуктуаций электростатического потенциала. Последние факторы приводят к постепенному увеличению показателя преломления и коэффициента экстинкции (рис. 3), а также к уменьшению ширины зоны Пенна (рис. 4).

4. Заключение

Исходя из рассуждений, приводимых в настоящей работе, можем считать, что влияние примеси EuF_3 на оптические свойства ХСП системы $\text{Se}_{95}\text{As}_5$ связано с изменениями, происходящими в атомной структуре и энергетическом спектре электронных состояний, и описывается в рамках модели Пенна. Структурные особенности $\text{Se}_{95}\text{As}_5$, т.е. наличие упорядоченных микрообластей с высоким координационным числом, отделенных друг от друга областями с пониженной атомной плотностью, обуславливают сложный характер влияния примеси EuF_3 на такие оптические параметры, как коэффициент оптического поглощения, показатель преломления и коэффициент экстинкции. Считая, что примесь EuF_3 проявляется в виде ионов Eu^{3+} и F^- и в малых

количествах, в основном наполняя существующие пустоты, устраняет неоднородности, связанные с дефицитом плотности в указанных областях, и одновременно благодаря химической активности способствует образованию структурного элемента типа EuSe_3 , SeF_6 вследствие чего уменьшается концентрация оборванных связей, сопровождаемая уменьшением плотности локализованных состояний в щели подвижности, связанных заряженными дефектами (U^- -центрами). При больших концентрациях примесных молекул EuF_3 ионы Eu^{3+} и F^- распределяются по всей матрице, и в щели подвижности ХСП состава $\text{Se}_{95}\text{As}_5$ образуются новые локальные состояния, связанные с ионами Eu^{3+} и F^- , приводящие к усилению флуктуаций электростатического потенциала. Такое поведение примесных атомов приводит к немонотонному изменению показателя преломления и коэффициента экстинкции, а также ширины зоны Пенна в зависимости от концентрации примесных молекул EuF_3 .

Список литературы

- [1] К.Д. Цендин. *Электронные явления в халькогенидных стеклообразных полупроводниках* (СПб., Наука, 1996).
- [2] Tanaka Keiji. *Nonlinear Optics in Glasses: How can we analyze? Abstracts 7th Int. Conf. on Solid State Chemistry* (Czech Rep., Pardubice, 2006) p. 60.
- [3] A. Zakery, S.R. Elliott. *J. Non-Cryst. Sol.*, **330**, 1 (2003).
- [4] А.И. Исаев, Л.П. Казакова, Э.А. Лебедев, С.И. Мехтиева, И.И. Ятлинко. А.с. № 1512015 (М., 1989).
- [5] Л.П. Казакова, Э.А. Лебедев, А.И. Исаев, С.И. Мехтиева, Н.Б. Захарова, И.И. Ятлинко. *ФТП*, **27**, 959 (1993).
- [6] L.P. Kazakova, E.A. Lebedev, N.B. Zakharova, I.I. Yatlinko, A.I. Isayev, S.I. Mekhtiyeva. *J. Non-Cryst. Sol.*, **167**, 65 (1994).
- [7] A.I. Isayev, S.I. Mekhtiyeva, A.K. Rzayev. *Turkish J. Physics*, **22**, 263 (1998).
- [8] A.I. Isayev, S.I. Mekhtiyeva, N.Z. Jalilov, R.I. Alekperov. *Sol. St. Commun.*, **149** (1–2), 45 (2009).
- [9] A.I. Isayev, S.I. Mekhtiyeva, N.Z. Jalilov, R.I. Alekperov, V.Z. Zeynalov. *J. Optoelectron. Adv. Mater. RC*, 1 ISS, **8**, 368 (2007).
- [10] Я.Г. Клява. *ФТТ*, **27**, 1350 (1985).
- [11] R. Swanpoel. *J. Phys. E: Sci. Instrum.*, **16**, 1214 (1983).
- [12] A.I. Popov. *Semicond. Semimet.*, **78**, 51 (2004).
- [13] *Физика гидрогенизированного аморфного кремния*. Вып. 2: *Электронные и колебательные свойства*, под ред. Дж. Джоунопулоса, Дж. Люковски (М., Мир, 1988).
- [14] J.C. Phillips. *Phys. Status Solidi B*, **44**, K1 (1871).
- [15] N.J. Shevchik, W. Paul. *J. Non-Cryst. Sol.*, **16** (1), 55 (1974).

Редактор Л.В. Беляков

Investigation of optical constants of chalcogenide glass-like semiconductor of Se–As system doped by EuF_3

A.I. Isayev, S.I. Mekhtiyeva, S.N. Garibova,
R.I. Alekperov

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

Abstract By investigation of optical properties of $\text{Se}_{95}\text{As}_5$ composition CGS with different content of fluoride of rare-earth elements (EuF_3) impurity there has been determined such fundamental parameters as refractive index and extinction coefficient. Dependence of these values on EuF_3 molecules concentration has nonmonotonic behaviour: small concentrations (up to 0.25 at%) decrease their values and big those increase their values. Analyzing the received results and also taking into consideration CGS of $\text{Se}_{95}\text{As}_5$ system structural peculiarities, i.e. presence of ordered microregions with high coordination number, remote from one another by regions with low atomic density it is concluded that optical properties can be explained within Penn model.