# Спектры оптических параметров в массивных и пленочных аморфных твердых растворах системы Se<sub>95</sub>As<sub>5</sub>, содержащих примеси самария (Sm)

#### © Н.З. Джалилов, Г.М. Дамиров¶

Институт физики Национальной академии наук Азербайждана, AZ-1143 Баку, Азербайджан

(Получена 7 февраля 2011 г. Принята к печати 14 февраля 2011 г.)

Исследованы спектры отражения массивных и пленочных аморфных твердых растворов системы Se<sub>95</sub>As<sub>5</sub>, содержащих примеси самария (Sm) в интервале энергии 1–6 эВ. Методом Крамерса–Кронига рассчитаны спектральные зависимости оптических постоянных и производных от них оптических диэлектрических функций. Изменения спектров оптических параметров в зависимости от содержания введенных в Se<sub>95</sub>As<sub>5</sub> примесей и условия их приготовления объясняются на основе кластерной модели, по которой изменения плотности электронных состояний при этом зависят от характера изменения конфигураций атомов в кластерах, т. е. изменения характера ближнего порядка.

### 1. Введение

Данная работа содержит результаты измерения коэффициентов отражения R(E) и определения на их основе спектров оптических параметров исследованных образцов Se<sub>95</sub>As<sub>5</sub> с примесью самария в интервале энергии луча 1-6 эВ, падающего нормально на поверхность.

В настоящее время некристаллические халькогениды и халькогены широко используются в электронографии (ксерографии), для записи оптической информации, в электрических переключателях и запоминающих устройствах [1–5].

Стеклообразные халькогениды мышьяка являются модельными материалами халькогенидных стекол и используются в различных областях оптоэлектроники [6–11].

В аморфных или стеклообразующих системах изучение их физических свойств в зависимости от состава, структуры и примесей представляет собой эффективное средство для определения корреляции между ними и их свойствами.

Гексагональный кристаллический Se состоит из винтообразных цепей, сложенных параллельно друг другу. Химическая связь внутри цепей имеет ковалентный характер и очень сильна, а связь между цепями является слабой связью типа Ван-дер-Ваальса. В жидкой фазе можно считать, что цепи ориентированы случайным образом. При быстром охлаждении расплава вязкость становится очень высокой, прежде чем цепи успевают переориентироваться, и возникает стеклообразное состояние.

В расплавленном состоянии между мышьяком и селеном образуются гомогенные растворы, которые состоят из смешанных молекул типа Se–Se, Se–As, As–As, что должно привести к изменению их электронной структуры в зависимости от состава системы Se–As, как в случае системы Se–S [12]. Кроме того, введение примесей самария, условия приготовления образцов также должны способствовать изменению их электронной структуры. В этом плане они изучены недостаточно.

Одним из основных параметров материала, как известно, является энергетический уровень, определяющий его многие физико-химические свойства. Знание дисперсии материала позволяет заранее предвидеть принципиальные возможности осуществления определенных свойств и применение их в полупроводниковой электронике.

В настоящее время установлено, что с изменением химического состава, а также введением примесей можно направленно изменять оптические, фотоэлектрические и электрические свойства халькогенидных и халькогенных стеклообразных полупроводников. При этом происходит изменение в них концентрации заряженных дефектных центров ( $U^{-1}$ -центры), и тем самым становится возможным управлять их физическими свойствами.

Задачей данной работы являлись измерение коэффициента отражения R(E) системы Se<sub>95</sub>As<sub>5</sub>, содержащей примеси самария, и определение спектров их оптических параметров.

#### 2. Методика эксперимента

Методика синтеза Se<sub>95</sub>As<sub>5</sub> и изготовление на его основе материала с примесью 0.001-1 вес%, а также массивных и пленочных образцов с примесью самария описываются в [13]. Синтез состава Se<sub>95</sub>As<sub>5</sub> с примесью самария (Sm) 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 0.001-1 вес% вводилась в процессе синтеза Se<sub>95</sub>As<sub>5</sub>. Тонкие слои толщиной 10 мкм приготовлены методом термического испарения в вакууме  $10^{-6}$  мм рт. ст. на стеклянные подложки, а для приготовления соответствующих массивных образцов для измерения коэффициента отражения из слитка вырезался кусок, который полиро-

<sup>¶</sup> E-mail: gafil@physics.ab.az

Образцы	Энергия переходов, эВ												
Se <sub>95</sub> As <sub>5</sub>	1.07	1.55	1.71	1.87	1.99	2.13	2.37	2.58	2.81	3.26	2.64	4.59	5.39
Se95As5Sm0.001	1.07	1.55	1.72	2.22	2.69	3.65	4.95	5.39	_	_	_	_	_
Se95As5Sm0.005	1.07	1.46	1.55	1.63	1.71	1.87	2.00	2.21	2.58	3.43	4.41	5.39	_
Se95As5Sm0.1	1.08	1.54	1.59	1.71	1.83	1.99	2.38	2.69	2.94	3.64	4.42	_	_
Se95As5Sm0.2	1.07	1.46	1.55	1.82	1.94	2.28	2.47	3.44	4.13	4.42	5.39	_	_
Se95As5Sm0.3	1.07	1.55	1.63	2.00	2.22	2.38	2.58	2.94	3.45	3.64	4.27	5.39	_
Se95As5Sm0.6	1.07	1.55	1.63	1.77	1.83	2.38	2.47	2.86	2.83	3.64	4.27	5.39	_
$Se_{95}As_5Sm_1$	1.07	1.55	1.99	2.14	2.28	2.47	3.25	3.64	5.39	—	—	-	—

**Таблица 1.** Оптические переходы в твердых массивных образцах  $Se_{95}As_5$  в области энергии 1–6 эВ, определенные по пикам оптической проводимости  $\sigma$ 

**Таблица 2.** Оптические переходы в твердых пленочных аморфных образцах  $Se_{95}As_5$  в области энергии 1–6 эВ, определенные по пикам оптической проводимости  $\sigma$ 

Образцы	Энергия переходов, эВ											
Se <sub>95</sub> As <sub>5</sub>	1.07	1.46	1.88	1.99	2.21	2.47	2.70	3.44	5.36	_	_	_
Se95As5Sm0.001	1.07	1.23	1.30	1.55	1.63	2.13	2.38	2.70	3.26	5.39	_	_
Se95As5Sm0.005	1.46	1.55	1.63	1.77	2.21	2.28	2.58	3.10	3.44	4.42	5.39	_
Se95As5Sm0.01	1.07	1.46	1.55	2.14	2.29	3.25	3.44	5.39	_	_	_	_
Se95As5Sm0.05	1.07	1.24	1.55	1.63	2.14	3.09	4.43	_	_	_	_	_
Se95As5Sm0.1	1.07	1.46	2.20	2.30	2.94	3.44	5.38	_	_	_	_	_
Se95As5Sm0.2	1.07	1.56	1.65	1.83	2.29	2.38	2.58	2.82	3.64	4.14	5.39	_
Se95As5Sm0.3	1.07	1.30	1.58	1.71	1.87	2.14	2.36	2.57	3.44	3.65	5.37	_
Se95As5Sm0.6	1.08	1.12	1.47	1.55	1.67	2.29	2.48	2.70	2.94	3.26	4.58	5.38
Se95As5Sm1	1.07	1.46	1.55	1.87	2.28	2.58	3.25	5.38	—	—	—	—

вался вибрацией или вручную. В данной работе были использованы образцы, изготовленные по этой методике.

Измерения были проведены в интервале энергии луча 1-6 эВ, падающего нормально на поверхность образцов. Методы определения оптических параметров приведены в работе [14], а процедура изложена в [15].

Для вычисления оптических параметров, как обычно, применяют специальные компьютерные программы, составленные с использованием интегральных соотношений Крамерса–Кронига и известных формул, связывающих оптические функции между собой. Соответствующие программы были составлены автором работы [16], который измерял коэффициенты отражения R(E) аморфного и монокристаллического селена, монокристаллического Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, пленочного Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>–Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> с примесями и без примесей, монокристаллов InSnTe<sub>2</sub>, TIInSe<sub>3</sub> с примесями, монокристаллов CuGdTe<sub>2</sub>, CuGdTe<sub>3</sub> аморфных твердых растворов системы Se–S, поликристаллических YbBi<sub>2</sub>Te<sub>4</sub>, YbBi<sub>4</sub>Se<sub>7</sub> и вычислял их оптические параметры, результаты некоторых из них приведены в работах [17–21].

Следует отметить, что в нашем случае синтез материала, изготовление массивных и пленочных аморфных твердых образцов с различными примесями самария и условия измерения их были одинаковыми для системы  $Se_{95}As_5$  без примесей и с примесями. При синтезе твердых растворов системы  $Se_{95}As_5$  придерживались принципа "правило 8-N".

# 3. Результаты и их обсуждение

В работе определены коэффициент поглощения  $\alpha$ , мнимая  $\varepsilon_2$  и реальная  $\varepsilon_1$  части диэлектрической проницаемости, показатель поглощения  $\kappa$  и преломления n, эффективное число валентных электронов  $n_{\rm ef}(E)$ , участвующих в переходах до данной энергии E, эффективная статическая диэлектрическая постоянная  $\varepsilon_{0,\rm eff}(E)$ , функция характеристических объемных  $-{\rm Im}\varepsilon^{-1}$  и поверхностных  $-{\rm Im}(\varepsilon + 1)^{-1}$  потерь электронов, фаза  $\theta$ отраженного света, оптическая проводимость  $\varepsilon_2 E$ , интегральная функция связанной плотности состояний  $\varepsilon_2 E^2$ и электрооптические дифференциальные функции ( $\alpha$ ,  $\beta$ ).

На рис. 1–8, для краткости, представлены коэффициент отражения R(E), мнимая диэлектрическая проницаемость  $\varepsilon_2(E)$ , эффективная статическая диэлектрическая постоянная  $\varepsilon_{0,eff}(E)$ , интегральная функция связанной плотности состояний  $\varepsilon_2 E^2$  массивных и пленочных аморфных образцов соответственно, а в табл. 1 и 2 значения межзонных оптических переходов, определенных по пикам оптической проводимости  $\sigma$ .

Анализируя рис. 1–8, можно прослеживать влияние примесей на спектры оптических параметров Se<sub>95</sub>As<sub>5</sub> массивных и пленочных образцов, а по табл. 1 и 2 — влияние примесей на их оптические переходы.

Как отмечается в [22], в области энергий межзонных переходов  $E > E_g$  ( $E_g$  — минимальная энергия межзонных переходов, называемая энергией запрещенной



**Рис. 1.** Спектры отражения (R) массивных Se<sub>95</sub>As<sub>5</sub> с различными примесями самария (Sm). Здесь и на последующих рисунках цифры на полях рисунков означают количество весовых % самария на 100 г исходного вещества Se<sub>0.95</sub>As<sub>0.005</sub>.



**Рис. 2.** Спектры отражения (R) пленочных Se<sub>95</sub>As<sub>5</sub> с различными примесями самария (Sm).



**Рис. 3.** Спектры ( $\varepsilon_2$ ) массивных Se<sub>95</sub>As<sub>5</sub> с различными примесями самария (Sm).



**Рис. 4.** Спектры ( $\varepsilon_2$ ) пленочных Se<sub>95</sub>As<sub>5</sub> с различными примесями самария (Sm).



**Рис. 5.** Спектры ( $\varepsilon_{0,ef}$ ) массивных Se<sub>95</sub>As<sub>5</sub> с различными примесями самария (Sm).



**Рис. 6.** Спектры ( $\varepsilon_{0,ef}$ ) пленочных Se<sub>95</sub>As<sub>5</sub> с различными примесями самария (Sm).



**Рис. 7.** Спектры (J) массивных Se<sub>95</sub>As<sub>5</sub> с различными примесями самария (Sm).



**Рис. 8.** Спектры (J) пленочных Se<sub>95</sub>As<sub>5</sub> с различными примесями самария (Sm).

зоны) изучение поглощательных переходов на материалах невозможно из-за большой величины поглощения. Единственным эффективным методом при этом остается отражение.

Аналитические сингулярности мнимой части комплексной диэлектрической постоянной  $\varepsilon_2(E)$  и функции, связанные плотностями состояний dN/dE, при этом почти совпадают, и основной вклад в аналитическую сингулярность функции dN/dE вносит градиент межзонных расстояний:

$$\frac{dN_{ij}}{dE} \propto \int \frac{dS_k}{|\nabla_k E_{ij}|},\tag{1}$$

где  $E_{ij}(k) = E_j(k) - E_i(k)$  — расстояние между зоной проводимости и валентной зоной. Теоретически из структуры зон могут быть рассчитаны значения dN/dE вблизи критических точек в *k*-пространстве, определяемые выражением  $|\nabla_k E_{ij}| = 0$ , а также положение критических точек и тип переходов.

Анализ функций  $\varepsilon_2(E)$ , dN/dE и коэффициента отражения R(E) показывает, что расположение и характер пиков в их спектре одинаковы или весьма близки. Поэтому при помощи непосредственного сопоставления экспериментальных данных о кривых отражения кристаллов в области  $E > E_g$  с теоретическими расчетами функции dN/dE можно определить величины соответствующих межзонных промежутков и природы зон. Резонансная частота  $E_0$ , как отмечается в [23], в сущности представляет собой ту частоту, при которой проводимость  $2nk \cdot E$  достигает максимума, по которому были определены межзонные переходы.

Известно, что одним из важных параметров полупроводника является наименьшая энергия  $E_g$  между занятыми и свободными состояниями. Для некристаллических материалов характерны высокая прозрачность в широкой области энергии  $E < E_g$ . Известно несколько способов определения  $E_g$ . Одним из них является оценка ее по уровню коэффициента поглощения  $\alpha(E)$  длинноволнового края. Точное значение  $E_g$  для некристаллических полупроводников дискуссионное, и обычно обсуждение характера спектра  $\alpha(E)$  в моделях Урбаха или Тауца производится без оценок  $E_g$  [6,8]. По модели Тауца  $E_g$ определяется для значения  $\alpha(E) = 10^3$  см<sup>-1</sup>.

Как отмечается в [6], одинаково пригодным для кристаллических и некристаллических веществ понятием является плотность состояний N(E). По имеющимся результатам экспериментальных данных, ход плотности состояний в некристаллическом теле не сильно отличается от соответствующего хода плотности состояний в кристалле. Тонкая структура в первом случае может быть смазана, и в запрещенной зоне могут появиться локальные состояния, а зонная структура при этом сохраняется, так как зонная структура в общем определяется ближним порядком атомов в материалах.

Как отмечается в [24], нельзя провести принципиальной границы между монокристаллическим, поликристаллическим и аморфным состояниями веществ. Наличие зонной структуры — запрещенной зоны и зоны проводимости — может быть выведено из факта существования ближнего порядка атомов, и для такого вывода нет необходимости требовать периодического расположения атомов.

Как показывают авторы [25–27], структура неупорядоченного бинарного соединения может рассматриваться как совокупность различных базисных кластеров, представленных в структурной матрице с различным статическим весом и погруженных в эффективную среду. Как отмечают авторы работы [28], основной вклад в плотность электронных состояний дает ближний порядок. Однако, поскольку ближний порядок в бинарных соединениях может существенно изменяться от узла к узлу в структурной матрице аморфного вещества, именно статистика базисных кластеров определяет окончательную плотность электронных состояний. При подборе композиции базисных кластеров следует иметь в виду также химическое упорядочение в системе, т.е. в нашем случае необходимо учитывать характерные энергии связей Se–As, Se–Se, As–As (230, 225, 200 кДж/моль соответственно) [12]. Как показано в [12], кластерные модели вытекают из очевидного физического представления. Так, при охлаждении расплава или в процессе образования аморфных веществ другим путем могут возникать низкомолекулярные структурные конфигурации, что сопровождается определенным выигрышем в энергии. Из-за того что такие образования характеризуются особой симметрией, они не могут служить ни зародышами кристаллов, ни центрами роста твердых аморфных фаз.

Неоднозначность структурного упорядочения в композиционных аморфных твердых телах типа  $A_x B_{1-x}$ можно рассматривать как их общее свойство. Особенности ближнего порядка в окрестности каждого узла обусловлены, во-первых, физическими способами приготовления системы  $A_x B_{1-x}$  и, во-вторых, принципом химического упорядочения, учитывающего "правило  $8-N^{*}$  [6], и значением величин энергии связи соседних атомов.

Разрушение идеальной структуры в некристаллическом твердом теле происходит в системах, включающих атомы с неподеленными электронными парами. Часто при разрыве связи электронная пара остается на одном из фрагментов, т.е. происходит гетеролитический разрыв связи. При этом возникают один положительно и один отрицательно заряженные дефектные центры в областях ближнего порядка. Необходимая для разрыва связи энергия отчасти компенсируется за счет существования неподеленной электронной пары у атомов, находящихся в ближайшем окружении, и число химических связей в целом не меняется. Таким образом, в гомогенных стеклах стехиометрического состава наряду с колебаниями плотности и имеющимся топологическим разупорядочением различного вида существует еще и структурное разупорядочение. Оно проявляется в виде положительно и отрицательно заряженных дефектных центров, как и в случае точечных дефектов в кристаллах. В результате доминируют дефекты, реакции образования которых характеризуются наименьшим изменением свободной энергии.

Из рис. 1 и 2 видно, что спектры коэффициента отражения различаются для массивных и пленочных аморфных твердых образцов и это различие проявляется в спектрах их других параметров, что видно из рис. 3-8. Это различие также выражает себя и в значениях межзонных оптических переходов массивных и пленочных аморфных твердых образцов системы Se<sub>95</sub>As<sub>5</sub> с примесями, что видно из табл. 1 и 2. Исследованием инжекционных токов, ограниченных пространственным зарядом, авторы [13] обнаружили, что примеси самария в системе Se<sub>95</sub>As<sub>5</sub> образуют в их запрещенной зоне локальные уровни различного характера в зависимости от содержания примесей. Как показано в [29], редкоземельные элементы в качестве примесей в материале проявляют себя в виде заряженных центров.

Таким образом, в работе измерены коэффициенты отражения R(E) массивных и пленочных аморфных

Физика и техника полупроводников, 2011, том 45, вып. 9

твердых растворов системы  $Se_{95}As_5$ , содержащих примеси самария (Sm), в интервале энергии фотона 1-6 эВ и вычислены на его основе спектральные зависимости оптических параметров. Установлена зависимость изменения спектров оптических параметров и электронных переходов от содержания введенных в  $Se_{95}As_5$  примесей и от условий их приготовления. Изменения спектров оптических параметров и электронных переходов в зависимости от содержания введенных в  $Se_{95}As_5$  примесей объяснены изменениями конфигураций атомов в кластерах, что приводит к изменению характера в них ближнего порядка, что видно из рис. 1-8 и табл. 1 и 2.

# Список литературы

- [1] А. Меден, М. Шо. Физика и применение аморфных полупроводников (М., Мир, 1991).
- [2] K. Shimakawa, A. Kolobov. Adv. Phys., 44, 537 (1995).
- [3] K.L. Bhatia, G. Partasarathy, E.S.P. Gopal. J. Non-Cryst. Sol., 69, 189 (1985).
- [4] S.R. Ovshinsky. Phys. Rev. Lett., 21, 1450 (1988).
- [5] A.F. Maget, L.A. Wahab, I.A. El Kholy. J. Mater. Sci., 33, 3331 (1998).
- [6] Н. Мотт, Э. Дэвис. Электронные процессы в некристаллических веществах (М., Мир, 1982).
- [7] С.В. Свечников, В.В. Химинец, Н.И. Довгошей. Сложные некристаллические халькогениды и халькогалогениды и их применение в оптоэлектронике (Киев, Наук. думка, 1992).
- [8] Электронные явления в халькогенидных стеклообразных полупроводниках, под ред. К.Д. Цэндина (СПб., Наука, 1996).
- [9] Н.Х. Абрикосов, В.Ф. Банкина, Л.В. Порецкая. Полупроводниковые халькогениды и сплавы на их основе (М., Наука, 1975).
- [10] I. Robertson. Adv. Phys., 32, 361 (1983).
- [11] С.А. Дембовский, Е.А. Чечеткина. Стеклообразование (М., Наука, 1990).
- [12] А. Фельц. Аморфные и стеклообразные неорганические твердые тела (М., Мир, 1986).
- [13] A.I. Isayev, S.I. Mekhtiyeva, N.Z. Jalilov. Sol. St. Commun., 149, 45 (2009).
- [14] В.В. Соболев, В.В. Немошкаленко. Электронная структура полупроводников (Киев, Наук. думка, 1988).
- [15] Оптические свойства полупроводников, под ред. Г. Бира (М., ИЛ, 1970).
- [16] Н.З. Джалилов. Тр. Х Межд. конф. "Опто-наноэлектроника, нанотехнологии и микросистемы", Ульяновск (2008) с. 46.
- [17] Н.З. Джалилов, Г.М. Дамиров. Тр. Х Межд. конф. "Оптонаноэлектроника, нанотехнологии и микросистемы", Ульяновск (2008) с. 45.
- [18] Н.З. Джалилов, Г.М. Дамиров. ФТП, 45, 500 (2011).
- [19] Н.З. Джалилов, Г.М. Дамиров. Изв. НАН Азерб. Сер. физ.мат. и техн., физ. и астр., XXVIII (№ 5), 134 (2008); Изв. НАН Азерб. Сер. физ.-мат. и техн., физ. и астр., XXIX (№ 5), 125 (2009).
- [20] Н.З. Джалилов, М.А. Махмудова. Изв. НАН Азерб. Сер. физ.-мат. и техн., физ. и астр., XXX (№ 5), 71 (2010).

- [21] Н.З. Джалилов, С.И. Мехтиева, Н.М. Абдуллаев. Изв. НАН Азерб. Сер. физ.-мат. и техн., физ. и астр., XXVII (№ 5), 114 (2007).
- [22] J.C. Phillips. Phys. Rev., 125, 1931 (1962); Phys. Rev., 133, A452 (1964).
- [23] Т. Мосс, Н. Баррел, Б. Эллис. Полупроводниковая оптоэлектроника (М., Мир, 1976).
- [24] А. Роуз. Основы теории фотопроводимости (М., Мир, 1976).
- [25] Ю.Н. Шунин, К.К. Шварц. ЖСХ, 27 (№ 6), 146 (1986).
- [26] К.К. Шварц, Ю.Н. Шунин, Я.А. Тетерис. Изв. АН ЛатССР. Сер. физ. и техн. наук, № 4, 52 (1987).
- [27] K.K. Shvarts, F.V. Pirgorov, Yu.N. Shunin. J.A. Teteris. Cryst. Lattice Defects Amorphous Mater, 17, 133 (1987).
- [28] Ю.Н. Шунин, К.К. Шварц. ФТП, 23 (6), 1049 (1989).
- [29] A.I. Isayev, S.I. Mekhtiyeva, N.Z. Jalilov. Optoelectron. and Adv. Mater. Rapid Commun., 1 (8), 368 (2007).

Редактор Л.В. Беляков

# Spectra of optical parameters in the massive and film amorphous solid solutions Se<sub>95</sub>As<sub>5</sub>, containing impurity Sm

N.Z. Djalilov, G.M. Damirov

Institute of Physics, National Academy of Sciences of Azerbaijan, AZ-1143 Baku, Azerbaijan

**Abstract** The spectra of reflection of massive and film amorphous solid solutions of system  $Se_{95}As_5$ , containing impurity of a samarium (Sm) in the range of energy 1-6 eV are investigates. The method of Kramers–Kronig calculates spectral dependences of optical constants and derivatives from them optical and dielectric functions. Changes of spectra of optical parameters depending on the maintenance entered in  $Se_{95}As_5$  impurity and a condition of their preparation speak a basis cluster models on which changes of density of electronic conditions thus depend on character of change of configurations of atoms in clusters, i.e. changes of character of a near order.