

Роль заряженных дефектов в фотопроводимости халькогенидного стеклообразного полупроводника $\text{Se}_{95}\text{As}_5$ с примесью EuF_3

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

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

(Получена 4 февраля 2013 г. Принята к печати 20 февраля 2013 г.)

Исследованиями температурной зависимости темновой проводимости и стационарной фотопроводимости, люксамперной характеристики, а также спектрального распределения фототока предложен энергетический спектр локальных состояний, связанных с заряженными дефектами D^- и D^+ , играющими существенную роль в процессах генерации и рекомбинации носителей заряда в халькогенидной стеклообразной полупроводниковой системе $\text{Se}_{95}\text{As}_5$, содержащей примеси EuF_3 . Показано, что примеси EuF_3 немонотонно изменяют концентрации указанных состояний: малые концентрации из-за химической активности ионов редкоземельного элемента и фтора, образуют химическое соединение с селеном и мышьяком, в результате чего уменьшается концентрация исходных собственных дефектов, а большие концентрации, согласно модели заряженных дефектов, в результате присутствия ионов Eu^{3+} приводят к уменьшению концентрации D^+ -центров и к росту D^- -центров. Оценены некоторые параметры модели заряженных дефектов, в частности величина эффективной корреляционной энергии $U_{\text{эф}}$ (0.6 эВ) и энергия поляронной релаксации W^+ (0.4 эВ), W^- (0.45 эВ).

1. Введение

Халькогенидные стеклообразные полупроводники (ХСП) уникальны тем, что способны изменять свои электрические, фотоэлектрические и оптические свойства под действием света. Благодаря таким особенностям, как изменение показателя преломления, края оптического поглощения, проявление неспаренных спинов, регистрируемых спиновым резонансом, фотолуминесценцией со стоковым сдвигом, а также обладая прозрачностью в среднем и ближнем ИК диапазоне, ХСП приобретают особый интерес как перспективные материалы для использования в различных электрических переключателях, запоминающих устройствах, в инфракрасных волоконных световодах, волоконных оптических лазерах и т. д. [1–5]. 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), концентрации которых можно контролировать введением примесных атомов, проявляющихся в виде заряженных центров, что позволяет направленно изменять электронные свойства, контролируемые указанными состояниями. ХСП $\text{Se}_{95}\text{As}_5$ отличается кристаллизационной устойчивостью [6] и при введении примеси галогенов (Cl, Br) приобретает улучшенные параметры переноса электрического заряда, а также высокую фоточувствительность [7–9], что делает его более перспективным материалом.

Использование фторида европия EuF_3 в качестве примеси 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 запрещен-

ной зоне ХСП создают уровни, обусловленные $4f$ состояниями иона Eu^{3+} , вследствие чего оптическая ширина запрещенной зоны ХСП перекрывается по энергии электронными переходами, разрешенными для иона Eu , что должно приводить к существенному изменению его оптических, фотоэлектрических и электрических свойств [4,5,10,11]. Понимание механизмов электронных процессов, ответственных за вышеперечисленные особенности, а также выбор материалов, пригодных для разных технических приложений, требует получить подробные сведения об оптической щели и о процессах генерации и рекомбинации носителей заряда, где важную роль играет исследование фотопроводимости. Кроме того, данные по фотопроводимости позволяют установить энергетическое положение локальных состояний, связанных с заряженными дефектами D^- и D^+ , а также другие параметры указанных дефектов [1].

Настоящая работа посвящена исследованию температурной зависимости темновой проводимости (ТП) и стационарной фотопроводимости (ФП), люксамперной характеристики, а также спектрального распределения фототока в системе $\text{Se}_{95}\text{As}_5$, содержащей примеси EuF_3 .

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 температуре выше 900°C во вращающейся печи с последующим охлаждением в режиме выключенной печи. Примесь вводилась в процессе синтеза, концентрация ее лежала в пределах 0.01–1 ат%.

Образцы для измерений представляли собой структуру типа „сэндвич“. Слои ХСП состава $\text{Se}_{95}\text{As}_5$ с примесью EuF_3 толщиной 0.5–10 мкм были изготовлены

[¶] E-mail: sqaribova@rambler.ru

методом термического испарения вещества в вакууме 10^{-6} мм рт. ст. на стеклянные подложки, на которые предварительно наносился слой алюминия, служащий в качестве нижнего электрода. Верхним электродом служила полупрозрачная пленка алюминия, также напыленная в вакууме.

В работе проводились измерения температурных зависимостей ТП и ФП в области температур 273–340 К, люксамперной характеристики, а также спектрального распределения фотопроводимости. Для изменения интенсивности света использовался набор нейтральных светофильтров. Измерения проводились в стационарном режиме по стандартной методике.

3. Результаты и их обсуждение

На рис. 1 приведены температурные зависимости темного тока (кривые 1–4) и стационарного фототока (кривые 5–8) ХСП состава $\text{Se}_{95}\text{As}_5$ с примесью EuF_3 . Как видно из рисунка, темновой ток экспоненциально растет с увеличением температуры по закону $I_d = \exp(-E_\sigma/kT)$. Однако температурная зависимость фототока имеет немонотонный характер: начиная с температуры 273 К фототок экспоненциально растет с увеличением температуры по закону $I_{ph} = \exp(-\Delta E_b/kT)$ и пропорционально квадратному корню интенсивности падающего света, т. е. реализуется бимолекулярный

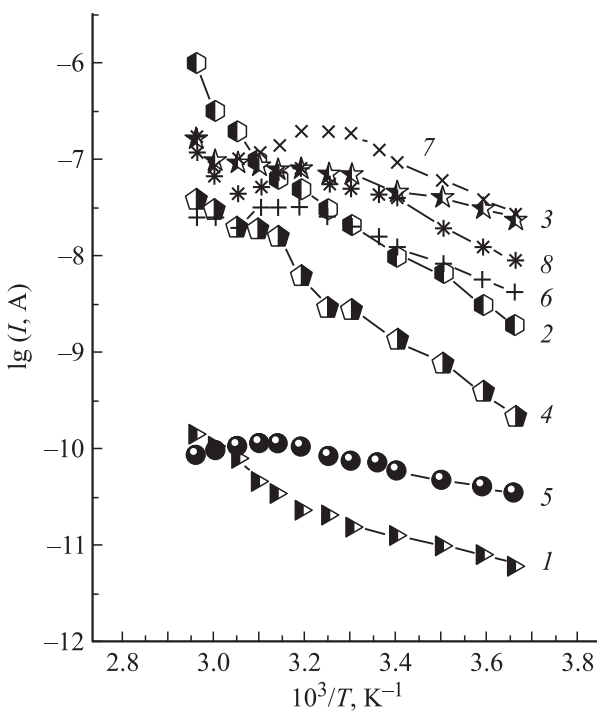


Рис. 1. Температурные зависимости темного тока (кривые 1–4) и стационарного фототока (кривые 5–8) состава $\text{Se}_{95}\text{As}_5$ с примесью EuF_3 : 1, 5 — $\text{Se}_{95}\text{As}_5$; 2, 6 — $\text{Se}_{95}\text{As}_5(\text{EuF}_3)_{0,01}$; 3, 7 — $\text{Se}_{95}\text{As}_5(\text{EuF}_3)_{0,1}$; 4, 8 — $\text{Se}_{95}\text{As}_5(\text{EuF}_3)_1$.

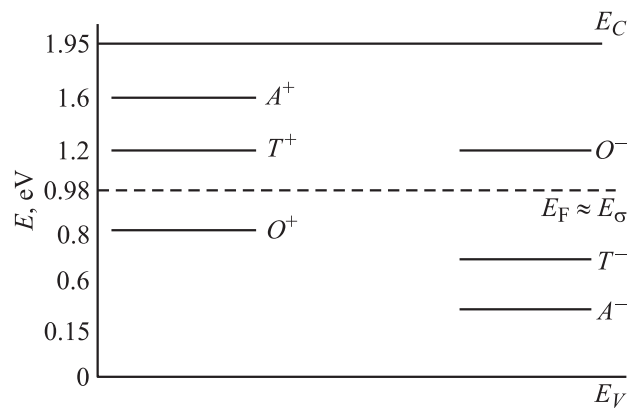


Рис. 2. Схема энергетических уровней, где найденные значения E_d и E_a обозначены через T^+ и T^- .

режим. При высоких температурах фототоки сравнимы или меньше по сравнению с темновым током, убывают экспоненциально с увеличением температуры ($I_{ph} = \exp(-\Delta E_m/kT)$) и линейно растут с увеличением интенсивности падающего света, т. е. реализуется мономолекулярный режим. Исследования показали, что с ростом интенсивности возбуждающего излучения энергия активации температурной зависимости фототока на низко- и высокотемпературных участках ($\Delta E_b, \Delta E_m$) не изменяется, а положение максимума сдвигается в сторону высоких температур. Используя модель, предложенную в работах [12,13], допускающую существование в запрещенной зоне полупроводника двух наборов локальных уровней захвата, расположенных в разных сторонах от уровня Ферми, сделана попытка интерпретировать особенности фотопроводимости исследуемых материалов. Предполагается, что рекомбинация происходит между носителями, захваченными на локальные состояния в щели подвижности, и свободными носителями в разрешенной зоне. При этом энергии активации на участках, соответствующих мономолекулярному и бимолекулярному режимам, рекомбинации выражаются в виде

$$\begin{aligned} \Delta E_m &= (E_d - E_V) - E_\sigma, \\ \Delta E_b &= (E_a - E_V)/2, \end{aligned} \quad (1)$$

где E_d и E_a — энергии донороподобных и акцептороподобных уровней выше и ниже уровня Ферми, E_V — энергия края валентной зоны и E_σ — энергия активации темновой проводимости. Из данных по температурной зависимости темновой проводимости и фотопроводимости сделаны оценки положения уровней рекомбинации E_d и E_a относительно края валентной зоны, а также энергии активации темновой проводимости, т. е. положение уровня Ферми (E_F) относительно края валентной зоны (E_V), результаты которых представлены в таблице. На рис. 2 дана схема энергетических уровней, где найденные значения E_d и E_a обозначены через T^+ и T^- . Численные значения ширины запрещенной зоны взяты из работы [14].

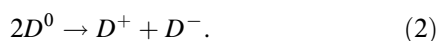
Энергетическое положение акцепторо- и донороподобных центров в составе $\text{Se}_{95}\text{As}_5$, содержащем примеси EuF_3

EuF_3 , at%	$E_A - E_V$, эВ	E_σ , эВ	$E_D - E_V$, эВ
0	0.6	0.98	1.18
0.01	0.62	0.96	1.2
0.05	0.62	0.96	1.2
0.1	0.64	0.95	1.2
0.5	0.64	0.96	1.2
1	0.66	0.97	1.22

На рис. 3 показано спектральное распределение стационарного фототока $\text{Se}_{95}\text{As}_5$ с примесью EuF_3 . Значения фототока, приведенные в представленном графике, при каждом значении энергии падающего фотона нормированы на постоянное число фотонов. Как видно из рис. 3, для $\text{Se}_{95}\text{As}_5$, не содержащего примеси, на кривой спектрального распределения фототока имеются изломы вблизи энергии фотонов 1.6 и 1.8 эВ, что, по-видимому, соответствует оптическим переходам между валентной зоной и уровнем A^+ (1.6 эВ) и из уровня A^- (1.8 эВ) в зону проводимости.

В настоящее время для интерпретации многих электронных свойств материалов ХСП успешно применяются представления, развитые в рамках модели заряженных собственных дефектов [15–17]. Для объяснения отсутствия спинового магнетизма Андерсон [15] предположил, что однократное заполнение состояния должно быть энергетически менее выгодным, чем комбинация незаполненных или двукратно заполненных состояний при том же самом общем числе электронов.

Согласно этой модели, U^- -центры, представляющие собой заряженные дефекты D^+ и D^- образуются из исходных нейтральных дефектов D^0 по реакции



Предполагается, что роль D^- -центров в нашем случае играют центры C_1^- и P_2^- , связанные оборванными связями селена и атомами мышьяка с нарушенной координацией соответственно. Роль D^+ -центров играют трехкоординированные атомы мышьяка и селена.

При введении в ХСП заряженной примеси, согласно закону электронейтральности,

$$[A^+] + [D^+] = [D^-]; \quad [A^-] + [D^-] = [D^+] \quad (3)$$

и действующих масс

$$[D^+][D^-] = [D^0]^2 = \text{const} \quad (4)$$

изменяется количественное соотношение между концентрациями заряженных центров.

Влияние примеси EuF_3 в малых концентрациях не происходит в рамках модели заряженных собственных дефектов, т.е. в результате участия примеси EuF_3 концентрация D^- - и D^+ -центров уменьшается [10]. Такое

же влияние на U^- -центры оказывают и примеси галогенов, т.е. примеси галогенов в малых концентрациях вследствие химической активности, образуя ковалентную связь с мышьяком и селеном, уменьшают концентрацию собственных дефектов обоих знаков [13,15]. Аналогичное влияние наблюдалось и в настоящей работе, что, по-видимому, также обусловлено химической активностью ионов РЗЭ и фтора, способных образовать химические соединения с селеном и мышьяком, в результате чего уменьшается концентрация исходных собственных дефектов. Если принять, что уровни A^+ и A^- соответствуют энергетическому положению состояний, связанных с D^+ и D^- -центрами, то уровни T^+ , T^- и O^+ , O^- соответствуют их возбужденным состояниям с нулевым зарядом (нейтральные дефекты D^0), где термические и оптические переходы между дефектами и зонами обозначены с помощью уровней T и O соответственно. Судя по графику, представленному на рис. 1, спектры 3, 4 подтверждают эти высказывания. Действительно, как видно из рис. 3, при введении примеси EuF_3 в $\text{Se}_{95}\text{As}_5$ в малых концентрациях заметно ослабевают особенности вблизи энергии фотонов 1.6 и 1.8 эВ, что свидетельствует об уменьшении концентрации D^- - и D^+ -центров. Такое же поведение примеси EuF_3 проявляется также в зависимостях ТП и ФП от концентрации указанных примесей, представленных на рис. 4. Действительно, из рисунка видно, что малые концентрации примеси приводят к сильному повышению как ТП, так и ФП, что объясняется уменьшением концентрации локальных состояний, захватывающих свободные носители заряда, по-видимому, также связанные с заряженными дефектами (D^- - и D^+ -центры). При больших концентрациях примеси EuF_3 наблюдается заметное усиление особенности вблизи энергии 1.8 эВ, т.е. действие примеси в указанной области происходит в рамках модели заряженных дефектов, т.е. способствует увеличению

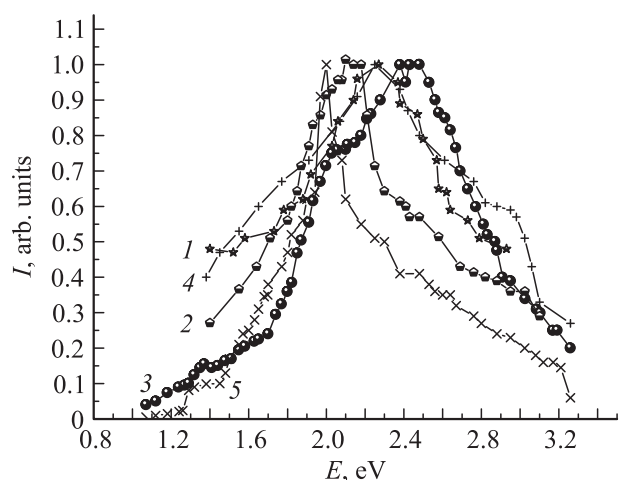


Рис. 3. Спектральное распределение стационарного фототока состава $\text{Se}_{95}\text{As}_5$ с примесью EuF_3 : 1 — $\text{Se}_{95}\text{As}_5$, 2 — $\text{Se}_{95}\text{As}_5(\text{EuF}_3)_{0.01}$, 3 — $\text{Se}_{95}\text{As}_5(\text{EuF}_3)_{0.05}$, 4 — $\text{Se}_{95}\text{As}_5(\text{EuF}_3)_{0.5}$, 5 — $\text{Se}_{95}\text{As}_5(\text{EuF}_3)_1$.

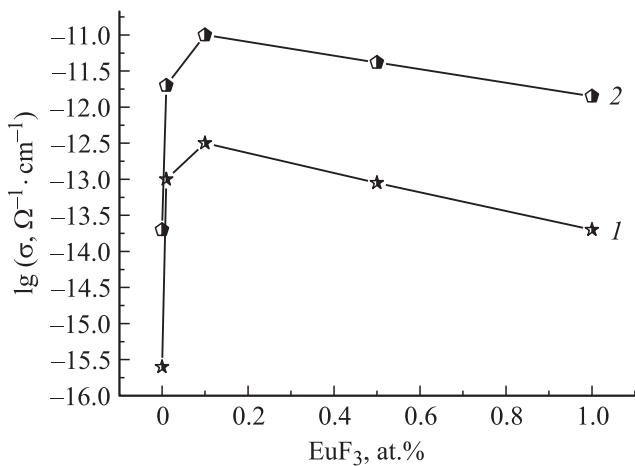


Рис. 4. Зависимость темновой проводимости и фотопроводимости состава Se₉₅As₅ от концентрации указанных примесей: 1 — в темноте, 2 — при освещении.

D^- -центров и уменьшению D^+ -центров. Если учесть, что атомы европия в Se₉₅As₅ проявляются в основном в виде ионов Eu³⁺, то такое поведение становится очевидным. Положение уровней O^+ , O^- определено из данных по фотоиндуцированному поглощению [4].

Из данных по фотопроводимости рассчитаны некоторые параметры модели заряженных дефектов, в частности величина эффективной корреляционной энергии $U_{\text{эф}}$ как разность энергии $T^+ - T^-$, которая составляет 0.6 эВ, и энергия поляронной релаксации W^+ (энергетический интервал между уровнями A^+ и T^+) и W^- (интервал между A^- и T^-), составляющие 0.4 и 0.45 эВ соответственно.

4. Заключение

Исследованиями температурных зависимостей ТП и стационарной ФП, люксамперной характеристики, а также спектрального распределения фототока предложен энергетический спектр локальных состояний, играющий существенную роль в процессах генерации и рекомбинации носителей заряда в ХСП в системе Se₉₅As₅, содержащей примесь EuF₃. Показано, что полученные результаты удовлетворительно объясняются в рамках модели заряженных дефектов.

Определены энергетические положения локальных состояний, соответствующие основному (A^+ , A^-) и возбужденному (T^+ , T^- ; O^+ , O^-) состояниям заряженных дефектов (D^+ , D^- -центры). Показано, что примесь EuF₃ сильно влияет на значения ТП, ФП и на спектральное распределение фототока, а также на концентрацию собственных заряженных дефектов. Влияние примеси EuF₃ при малых концентрациях (до 0.1 ат%) не происходит в рамках модели заряженных собственных дефектов, т.е. в результате участия примеси EuF₃, концентрация D^- и D^+ -центров уменьшается. По-видимому, это обусловлено химической активностью ионов РЗЭ и фтора, спо-

собных образовать химические соединения с селеном и мышьяком, в результате чего уменьшается концентрация исходных собственных дефектов.

Поведение примеси EuF₃ в больших концентрациях происходит согласно модели заряженных дефектов, т.е. если учесть, что примеси европия в основном проявляются в виде ионов Eu³⁺, то в результате их присутствия концентрация D^+ -центров должна уменьшаться, а D^- -центров увеличиваться, что действительно наблюдалось. Из данных по фотопроводимости рассчитаны некоторые параметры модели заряженных дефектов, в частности величины эффективной корреляционной энергии $U_{\text{эф}}$ (0.6 эВ) и энергии поляронной релаксации W^+ (0.4 эВ), W^- (0.45 эВ).

Список литературы

- [1] К.Д. Цэндин. *Электронные явления в халькогенидных стеклообразных полупроводниках* (СПб., Наука, 1996).
- [2] Tanaka Keiji. Book of Abstracts 7th Int. Conf. On Solid State Chemistry (Czech Rep., Pardubice, 2006).
- [3] A. Zakery, S.R. Elliott. *J. Non-Cryst. Sol.*, **330**, 1 (2003).
- [4] A.I. Isayev, S.I. Mekhtiyeva, N.Z. Jalilov, R.I. Alekperov, V.Z. Zeynalov. *J. Optoelectron. and Adv. Materials-RC*, **1** ISS, **8**, 368 (2007).
- [5] A.I. Isayev, S.I. Mekhtiyeva, N.Z. Jalilov, R.I. Alekperov. *Sol. St. Commun.*, **149** (1–2), 45 (2009).
- [6] А.И. Исаев, Л.П. Казакова, Э.А. Лебедев, С.И. Мехтиева, И.И. Ятлинко. А.с. № 1512015 (М., 1989).
- [7] Л.П. Казакова, Э.А. Лебедев, А.И. Исаев, С.И. Мехтиева, Н.Б. Захарова, И.И. Ятлинко. *ФТП*, **27**, 959 (1993).
- [8] 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).
- [9] A.I. Isayev, S.I. Mekhtiyeva, A.K. Rzayev. *Turkish J. Phys.*, **22**, 263 (1998).
- [10] А.И. Исаев, С.И. Мехтиева, С.Н. Гарибова, Р.И. Алекперов, В.З. Зейналов. *ФТП*, **8**, 1026 (2011).
- [11] А.И. Исаев, С.И. Мехтиева, С.Н. Гарибова. *ФТП*, **42**, 1599 (2011).
- [12] C. Main, A.E. Owen. *Electronic and Structural Properties of Amorphous Semiconductors*, ed. by P.G. Le Comber, J. Mort. London, Academic Press, 1973, p. 527.
- [13] J.G. Simmons, G.W. Taylor. *J. Phys. C: Sol. St. Phys.*, **7**, 3051 (1974).
- [14] А.И. Исаев, С.И. Мехтиева, Н.З. Джалилов, Р.И. Алекперов, С.Н. Гарибова, С.У. Мамедова. *Transactions (Series of Physical-Mathematical and Technical Sciences Physics and Astronomy)*, XXVIII, **5**, 63 (2008).
- [15] P.W. Anderson. *Phys. Rev. Lett.*, **34**, 953 (1975).
- [16] R.A. Street, N.F. Mott. *Phys. Rev. Lett.*, **35**, 1293 (1975).
- [17] M. Kastner, D. Adler, H. Fritzsche. *Phys. Rev. Lett.*, **37**, 1504 (1976).

Редактор Т.А. Полянская

**The role of charged defects
in photoconductivity of $\text{Se}_{95}\text{As}_5$
chalcogenide glass-like semiconductor
with EuF_3 impurity**

*A.I. Isayev, S.I. Mekhtiyeva, S.N. Garibova,
V.Z. Zeynalov*

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

Abstract By investigation of dark conductivity and stationary photoconductivity, luksamper characteristic and photoconductivity spectral distribution have been studied the energetic spectrum of local states connecting with the D^- and D^+ charged defects, which having significant role in the generation and recombination processes of charge carries in $\text{Se}_{95}\text{As}_5$ chalcogenide glassy semiconductor, containing EuF_3 impurity. It is show, that the EuF_3 impurity changes nonmonotonically the concentration of these states: low concentration by the ions chemical activity of rare-earth element and fluoride to form chemical compounds with selenium and arsenic, which decreases the concentration of initial intrinsic defects, and high concentration according to the charged defects model in presence EuF_3 ions lead to a decrease D^+ -centers. It is evaluated the several parameters of charged defects model, in particular, the value of the effective correlation energy U_{eff} (0.6 eV) and the polaron relaxation energy ($W^+ = 0.4$ eV, $W^- = 0.45$ eV).