

Роль атомов самария в формировании структуры халькогенидных стеклообразных полупроводников As–Se–S

© Р.И. Алекберов[¶], А.И. Исаев, С.И. Мехтиева, Г.А. Исаева

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

(Получена 30 июля 2013 г. Принята к печати 25 октября 2013 г.)

Исследованы спектры комбинационного рассеяния света в пленках трехкомпонентных халькогенидных стеклообразных полупроводников As–Se–S, легированных самарием. Показано, что спектры КРС состоят из четырех полос, охватывающих интервалы частот 10–100, 195–290, 290–404, 420–507 см⁻¹ и сильно изменяющихся легированием. Установлены структурные единицы в As–Se–S и их возможные изменения при легировании. Полученные результаты объясняются исходя из особенностей распределения атомов самария в образце и их химической активностью.

1. Введение

Уникальные особенности физических свойств халькогенидных стеклообразных полупроводников (ХСП), в частности, прозрачность в ближнем и среднем ИК диапазонах, высокая оптическая нелинейность [1–3], возможность менять в больших пределах показатель преломления [4–6], а также простота технологического процесса изготовления образцов [7], делают их перспективным материалом для волоконной и интегральной оптики. Исследования показали, что в ХСП материалах существует корреляция между структурой и физическими свойствами [8–11]. Изменением режима технологического процесса изготовления образцов, их химического состава, а также легированием удастся модифицировать их структуры и таким образом воздействовать на электронные и оптоэлектронные свойства [7,8,12–16]. Однако большинство исследований, посвященных указанной проблеме в основном, выполнено на бинарных ХСП составах.

ХСП тройных составов, в частности As–Se–S и As–Se–Te, обладают рядом преимуществ по сравнению с бинарными на основе халькогена и мышьяка. Для них характерны низкая энергия фононов, химическая стойкость и более широкая область прозрачности в ИК диапазоне [17]. Анализ литературных сведений показал, что структура и электронные свойства указанных ХСП составов, модифицированных примесями, мало изучены и требуют дальнейшего исследования. Выбор редкоземельных элементов (РЗЭ) в качестве легирующих примесей обусловлен тем, что они как химически активные элементы могут образовать связи со всеми элементами, входящими в ХСП, и таким образом привести к модификации структуры. Кроме того, атомы РЗЭ проявляются в основном в виде положительно заряженных ионов и, согласно модели собственных заряженных дефектов [18], изменяя концентрацию собственных заряженных дефектов (D^+ и D^-), дают возможность управлять электронными свойствами. Выбор РЗЭ в качестве легирующих элементов обусловлен еще

тем обстоятельством, что стекло, легированное РЗЭ, является перспективным для применения в лазерах, оптических усилителях и преобразователях [2,19].

Исследованием дифракции рентгеновских лучей нами определены структурные параметры As–Se–S и As–Se–Te, в частности, „квазипериод“ структуры, длина корреляции, т.е. размер области, в которой поддерживается периодичность флуктуации атомов, диаметры пустот, характеристическое расстояние, соответствующее межатомной корреляции [19]. Показано, что значения указанных величин зависят от химического состава исследованных стекол и степени их легирования, что связано с изменением размеров и вида структурных единиц, входящих в них.

Как известно, эффективным методом исследования микроструктуры некристаллических веществ является изучение спектров инфракрасного (ИК) поглощения и комбинационного рассеяния света (КРС), которые, разрушая состояние объекта, дают полезную информацию об изменениях, происходящих в химических связях и в молекулярной структуре материалов. Преимуществом применения КРС для аморфных и стеклообразных материалов является то, что в них в отличие от кристаллических веществ, вследствие нарушения правила отбора, связанного неупорядоченностью материала, все типы колебаний становятся оптически активными [20].

Настоящая работа посвящена исследованию спектров КРС в трехкомпонентных ХСП материалах As–Se–S, легированных самарием.

2. Методика эксперимента и изготовление образцов

Синтез ХСП материалов As–Se–S с примесью самария (0,1, 0,5, 1, 2, 2,5, 5 ат%) осуществлен в следующей последовательности: особо чистые элементарные вещества в одинаковых атомных процентах наполнились в кварцевые ампулы и после откачивания воздуха до давления 10⁻⁴ мм.рт.ст. в течение 3 ч нагревались до температуры 900–950°С и выдерживались около 12 ч

[¶] E-mail: Rahim-14@mail.ru

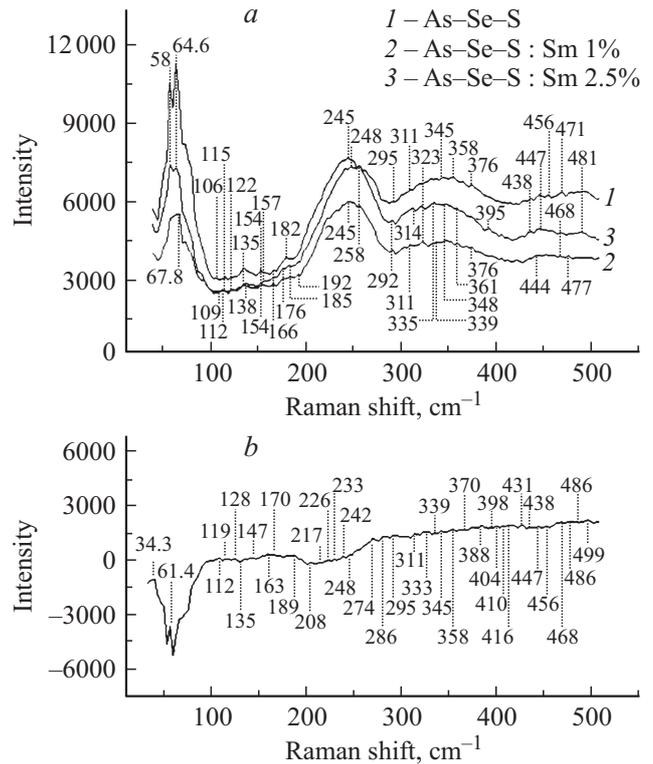
при этой температуре. С целью обеспечения однородности образцов синтез проведен во вращающейся печи, а охлаждение — в режиме выключенной печи. Примеси самария вводились в процессе синтеза. Пленки толщиной 10 мкм, используемые в исследованиях, получены термическим испарением со скоростью 0.4–0.5 мкм/сек на стеклянные подложки в вакууме под давлением 10^{-4} мм. рт. ст. Спектры КРС исследовались на трехмерном конфокальном лазерном микроспектрографе (Тубитак, Турция). Возбуждение осуществлялось He–Ne лазером мощностью излучения 25 мВ и длиной волны 632.8 нм. Радиус сечения падающего на пленку лазерного луча составлял ~1 мкм. Приемником излучения служила система Spektograf Princeton Instruments Spec-10:400В цифровой CCD системы 7386-0001 с термоэлектрическим охладителем. Детектор-фотодиод Avalanc CCD камеры CCD 1340 × 400 пикселей, 20 × 20 микрон пикселей (26.8 × 8.0 мм). Время экспозиции составляло 1–90 с.

3. Результаты и их обсуждение

Спектры КРС исследованных образцов As–Se–S и As–Se–Te, легированных самарием (1, 2.5 ат%), представлены на рисунке, *a, b*. Как видно из рисунка *a*, в спектре нелегированных As–Se–S существуют четыре широкие полосы, охватывающие интервал частот 10–100, 195–290, 290–404, 420–507 см^{-1} , которые, по сути, состоят из перекрывающихся узких полос, соответствующих колебательным модам различных структурных элементов. Полоса, наблюдаемая в низкочастотной области (10–100 см^{-1}), связана с рассеянием света на колебательных возбуждениях, подчиняющихся статистике Бозе. Из-за этого указанный пик называется „бозонный“, несет косвенную информацию о структуре материала в масштабах среднего порядка [22–25]. (Интерпретации указанного пика будет посвящена отдельная работа).

Структура ХСП описывается на основе двух известных теорий: случайной ковалентной сетки (Covalent Random Network–CRN) и химически упорядоченной сетки (Chemically Ordered Network–CON). Обе модели удовлетворяют правилу 8-N и представляют распределение типов связей в ковалентной сетке с несколькими элементами. В модели CRN распределение связи между гомополярными и гетерополярными парами атомов носит статистически случайный характер.

В модели CON предпочтительны более сильные гетерополярные связи, а не гомополярные. В ХСП стехиометрических составах концентрация гомополярных связей не превышает 1% и их можно рассматривать как структурные дефекты. При отклонении от стехиометрии концентрация гомополярных связей возрастает [11]. Авторы работы [28] показали, что для ХСП системы As–Se–S, скорее всего, подходит модель CON. Согласно указанной модели, в As–Se–S с избытком селена и серы (в нашем случае содержание обоих элементов



Спектры КРС чистых и легированных самарием образцов As–Se–S (*a*); спектр разности интенсивностей КРС для чистых и легированных самарием (2.5 ат%) образцов As–Se–S (*b*).

превосходит стехиометрический состав) ожидается присутствие связей типа As–Se, As–S, Se–S, Se–Se, S–S, Se–As–Se, S–As–S, As–S–S, As–Se–Se. Кроме этого следует ожидать присутствие пирамидальных структурных элементов AsSe_3 и AsS_3 и „смешанных“ пирамид AsSe_2 и AsSSe_2 , а также беспорядочно расположенных цепочек, состоящих из атомов селена, серы, колец Se_8 , S_8 и „смешанных“ колец $\text{Se}_x\text{S}_{8-x}$. Присутствие атомов мышьяка в ХСП системе As–Se–S приводит к тому, что разрушается часть кольцевых молекул и образуются в цепные макромолекулы, и при этом атомы мышьяка играют роль мостиков между структурными единицами. Таким образом образуются связи между цепями, состоящими из атомов селена и серы, т.е. уменьшается количество цепных и кольцевых макромолекул, устанавливается сеточно-цепочечная структура. Однако существующая концентрация атомов As недостаточна для того, чтобы образовалась совершенная сеточно-цепочечная структура, и в материалах присутствуют в значительном количестве также кольцевые и цепные молекулы. Кроме этого в указанных составах могут встречаться такие структурные фрагменты, где цепи, состоящие из атомов халькогена (цепи содержат либо атомы селена, либо серы, либо смеси обоих атомов), сшиваются по пирамидальной структуре As-халькоген.

Полоса 195–290 см^{-1} содержит слабо выраженные максимумы при 199, 223, 232, 242, 248, 258, 264, 272,

280 см^{-1} . В составах $\text{As}_x\text{Se}_{100-x}$, где $x \leq 40$ [27,28], наблюдались максимумы при 227–232 см^{-1} и связывались с пирамидальными структурными единицами типа AsSe_3 как основной структурный элемент, входящий в аморфную матрицу. В [27] также наблюдается полоса при 205 см^{-1} и приписана к молекулярным фрагментам типа As_4Se_4 . Полоса, наблюдаемая нами в интервале частот 199–220 см^{-1} , по-видимому, также соответствует указанному типу молекулярных фрагментов. Замена дискретного пика полосой связана с тем, что в образце существуют молекулярные фрагменты, в которых часть атомов селена заменена атомами серы ($\text{As}_x\text{Se}_{4-x}\text{S}_{4-x}$). Частоты колебательных мод, относящиеся к указанным фрагментам, близки друг к другу, и поэтому пики перекрываются. Полоса, охватывающая 238–250 см^{-1} с максимумами 242, 245 см^{-1} , соответствует хаотичному расположению цепных молекул $-\text{Se}-\text{Se}-\text{Se}-\text{Se}-$, среди которых существуют такие, где малая доля атомов Se заменена атомами S [27]. Пик при 258 см^{-1} , который продолжается как плечо до 264 см^{-1} , приписывается к кольцам Se_8 и „смешанным“ кольцам $\text{Se}_x\text{S}_{8-x}$, где атомы серы составляют малую долю [27]. Как уже было отмечено, в образцах, исследованных нами, содержание селена и серы превосходит стехиометрическое соотношение. Поэтому интенсивность пика, соответствующего колебательным модам цепных и кольцевых молекул, больше, чем интенсивность пика, связанного с пирамидальными структурными единицами типа AsSe_3 . Полоса 268–280 см^{-1} проявляется также в спектрах аморфного As_2Se_3 и в большинстве ХСП материалов, что приписывается колебаниям мостиковой связи $-\text{Se}-\text{Se}-$ между пирамидальными структурными единицами AsSe_3 или же между элементами As_4Se_4 (As_4Se_3) [27]. Таким образом, полоса 195–290 см^{-1} соответствует колебательным модам структурных элементов, входящих в $\text{As}-\text{Se}-\text{S}$, в которых преобладают атомы Se.

Третья полоса (290–404 см^{-1}) также наблюдается в As_2S_3 , в бинарных системах $\text{As}_{40}\text{S}_{60}$ и в тройных составах $\text{As}-\text{Se}-\text{S}$ с избыточной концентрацией атомов селена и серы относительно стехиометрии [29,30], причем, чем больше концентрация атомов серы, тем более выражено проявляется указанный пик. Максимум при 345 см^{-1} соответствует пирамидальной единице типа AsS_3 [28,30,31]. Полоса в интервале частот 350–380 см^{-1} с максимумами при 358, 367, 376 см^{-1} объяснена присутствием в образцах наряду с пирамидальными единицами AsSe_3 , AsS_3 и смешанных пирамидальных структур $\text{AsS}(\text{Se})_{3/2}$ и As_4S_4 [28]. Полоса 380–400 см^{-1} приписана [28] взаимодействию между пирамидами AsS_3 .

Четвертая полоса (420–507 см^{-1}) соответствует колебательным модам гомополярных связей кольцевых и цепных молекул, в основном состоящих из атомов серы. В частности, согласно [31,32], максимумы при 438, 471 см^{-1} соответствуют модам растяжения кольца S_8 . Максимум при 495 см^{-1} приписан [28] гомополярным

связям $\text{S}-\text{S}$, входящим в различные структурные элементы. Предполагается, что появление ряда слабо выраженных максимумов в указанной области обусловлено существованием различных видов структурных элементов, в которые входят как гомополярные, так и гетерополярные связи, например, типа $\text{As}-\text{S}-\text{S}$, $\text{As}-\text{S}-\text{As}$.

Слабо выраженные максимумы, расположенные в области частот 100–200 см^{-1} , приписываются к различным дефектам, существующим в виде молекулярных фрагментов $\text{As}_4\text{S}(\text{Se})_4$, $\text{S}(\text{Se})$, $\text{As}-\text{As}$ и т.д. [33]. Другие дефекты в виде пор, пустот и оборванных связей также могут давать вклады колебательным движениям в указанной области.

Как видно из рисунка, влияние самария на спектры КРС системы $\text{As}-\text{Se}-\text{S}$ носит сложный характер, причем сильное изменение наблюдается при частотах, превышающих 250 см^{-1} . Самарий в малых концентрациях (1 ат%) по всему спектру уменьшает интенсивность КРС. Кроме того, можно заметить, что почти исчезают последняя полоса и слабо выраженные полосы в интервале частот 100–200 см^{-1} . С ростом содержания самария (до 2.5 ат%) интенсивность снова увеличивается, причем при частотах меньше 250 см^{-1} интенсивность становится больше, чем наблюдаемая в спектре нелегированных $\text{As}-\text{Se}-\text{S}$, одновременно с этим проявляются новые максимумы. Такое поведение спектральной зависимости обусловлено изменением относительной доли существующих структурных элементов, а также появлением новых элементов с участием атомов самария, что объясняется особенностями распределения атомов самария в образце и их химической активностью. В работах [6,8] показано, что примеси редкоземельных атомов, вводимые в ХСП в малых концентрациях, в основном наполняют существующие поры и пустоты и таким образом происходит уменьшение концентрации дефектов указанного типа, что отражается в спектрах КРС в виде частичного исчезновения слабо выраженных пиков в интервале частот 100–200 см^{-1} .

Как уже было отмечено, последняя полоса связана с существованием в исследованных материалах кольцевых и цепных молекул, содержащих в основном атомы серы. Атомы самария, ведя себя как двух- и трехвалентный химически активный элемент, приводят к разрушению кольцевых молекул S_8 , Se_8 , образуют мостиковые связи между цепями, способствуют полимеризации макромолекул, сшивают концы полимерных цепей в пирамидальную структуру. Самарий из-за высокой химической активности сильнее влияет на структуру, чем атомы мышьяка, и способствует установлению сеточно-цепочечной структуры, появляются новые структурные элементы, содержащие атомы мышьяка, селена, серы и самария. Влияние легирования самарием на спектры КРС хорошо видно на рисунке, с, где показан спектр разности интенсивностей КРС между чистыми и легированными самарием (2.5 ат%) образцами системы $\text{As}-\text{Se}-\text{S}$. Предполагается, что полоса, наблюдаемая в интервале 189–274 см^{-1} , возникает в результате появления

структурных элементов типа SmSe, SmS, SmSe₃, SmS₃, As_xSmS_{1-x}, As_xSmSe_{1-x}, частоты которых находятся в этом интервале [34].

4. Заключение

Исследованы спектры КРС термически напыленных пленок трехкомпонентных ХСП составов As–Se–S, легированных самарием. Показано, что спектры нелегированных образцов состоят из четырех полос, охватывающих интервалы частот 10–100, 195–290, 290–404, 420–507 см⁻¹. Анализом полученных результатов и сравнением их с литературными данными установлено, что первая полоса связана с существованием структурного упорядочения в масштабе среднего порядка.

Вторая полоса образуется перекрытием пиков, соответствующих колебательным модам структурных элементов типа пирамиды AsSe₃, молекулярных фрагментов типа As₄Se₄, (As₄Se_{4-x}S_{4-x}), цепных и кольцевых молекул –Se–Se–Se–Se–, Se₈, среди которых существуют такие, где малые доли атомов Se заменены атомами S, а также мостиковой связи –Se–Se– между различными структурными единицами. Третья полоса соответствует колебательному моду пирамидальных структурных единиц типа AsS₃, AsS(Se)_{3/2} и As₄S₄; четвертая соответствует колебательным модам гомополярных связей кольцевых и цепных молекул, в основном состоящих из атомов серы, а также связям типа As–S–S, As–S–As. Слабо выраженные пики, расположенные в области частот 100–200 см⁻¹, приписываются к дефектам, существующим в виде молекулярных фрагментов As₄S(Se)₄, S(Se), As–As, пор пустот, а также оборванных связей.

Самарий в малых концентрациях (1 ат%) по всему спектру уменьшает интенсивность сигнала, а также приводит к исчезновению последней полосы и слабо выраженных пиков в области частот 100–200 см⁻¹. С ростом содержания самария (до 2.5 ат%) интенсивность снова увеличивается, при частотах меньше 250 см⁻¹ становится больше, чем у нелегированных образцов, и одновременно с этим проявляются новые максимумы. Такое поведение спектральной зависимости объяснено особенностями распределения атомов самария в образце и их химической активностью.

Авторы выражают благодарность проф. К.Р. Аллахвердиеву за помощь в проведении экспериментов.

Работа выполнена при поддержке Украинского научно-технологического центра (грант № 5596).

Список литературы

- [1] J.S. Sanghera, I.D. Aggarwal, L.B. Shaw, C.M. Florea, P. Pureza, V.G. Nguyen, F. Kung. *J. Optoelectron. Adv. Mater.*, **8**, 2148 (2006).
- [2] A. Zakery, S. Elliott. *J. Non-Cryst.*, **330**, 1, (2003).
- [3] J. Sanghera, I. Aggarwal. *J. Non-Cryst. Sol.*, **256**, 6 (1999).
- [4] И.В. Фекешгази, К.В. Май, Н.И. Мателешко, В.М. Мица, Е.И. Боркац. *ФТП*, **39**, 986, (2005).
- [5] А.М. Настас, А.М. Андриеш, В.В. Бивол, А.М. Присакар, Г.М. Тридух. *Письма ЖТФ*, **32**, 89 (2006).
- [6] А.И. Исаев, С.И. Мехтиева, С.Н. Гарибова, Р.И. Алекперов, В.З. Зейналов. *ФТП*, **45**, 1026 (2011).
- [7] А.И. Исаев, Л.П. Казакова, Э.А. Лебедев, С.И. Мехтиева, И.И. Ятлинко. А. с. № 1512015 (М., 1989).
- [8] A.I. Isayev, S.I. Mekhtieva, N.Z. Jalilov, R.I. Alekperov. *Sol. St. Commun.*, **149**, iss 1–2, 45 (2009).
- [9] О.А. Голикова. *ФТП*, **35**, 1370, (2001).
- [10] Zha Congji, Wang Rongping et al. *J. Sci. Mater. Electron.*, **18**, S389 (2007).
- [11] К.Д. Цендин. *Электронные явления в халькогенидных стеклообразных полупроводниках* (СПб., 1996).
- [12] K.N. Dri, D. Houphouet-Boigny, J.C. Jumas, J. Non-Oxide Glasses, **3** (2), 29 (2012).
- [13] F. Sava, A. Lorinczi, M. Popescu, G. Sokol, E. Axente, I.N. Mihailscu, M. Nistor. *J. Optoelectron. Adv. Mater.*, **8** (4), 1367 (2006).
- [14] М.Ф. Чурбанов, В.С. Ширяев и др. *Неорг. матер.*, **43**, 506 (2007).
- [15] L.P. Kazakova, E.A. Lebedev, N.B. Zakharova, I.I. Yatlinko, A.I. Isayev, S.I. Mekhtiyev. *J. Non-Cryst. Sol.*, **167**, 65 (1994).
- [16] A.I. Isayev, S.I. Mekhtiyeva, N.Z. Jalilov, R.I. Alekperov, V.Z. Zeynalov. *J. Optoelectron. Adv. Materials-RC*, 1 ISS, **8**, 368 (2007).
- [17] M.F. Churbanov, V.S. Shiryaev, I.V. Scripachev et al. *J. Non-Cryst. Sol.*, **284**, 146 (2001).
- [18] Н.Ф. Мотт, Э.А. Девис. *Электронные процессы в некристаллических веществах* (М., Мир, 1982). [Пер. с англ.: N. Mott, E. Davis. *Electronic processes in non-cryst. solids*].
- [19] S.G. Bishop, D.A. Tumbull, B.G. Aitken. *J. Non-Cryst. Sol.*, **266–269**, 867, (2000).
- [20] Р.И. Алекперов, А.И. Исаев, С.И. Мехтиева, Г.А. Исаева, Г.Г. Гусейнов, А.С. Амиров. *Изв. XXXIII*, № 2 (2013).
- [21] M.S. Iovu, E.I. Kamitsos, C.P.E. Varsamis, P. Boolchand, M. Popescu. *Chalcogenide Lett.*, 2, 21 (2005).
- [22] V.K. Malinovsky, V.N. Novikov, P.P. Parshin, A.P. Sokolov, M.G. Zemlyanov. *Europhys. Lett.*, **11**, 43 (1990).
- [23] М.И. Клингер. *УФН*, **152**, 623 (1989).
- [24] U. Buchenau, Yu.M. Galperin, V.L. Gurevich, H.R. Shober. *Phys. Rev. B*, **43**, 5039 (1991).
- [25] J.R. Graebner, B. Golding. *Phys. Rev. B*, **34**, 5788 (1986).
- [26] J.L. Wang, J.C. Tsai, C.T. Liu. *J. Appl. Phys.*, **88**, 2533 (2000).
- [27] V. Kovanda, Mir Vicek, H. Jain. *J. Non-Cryst. Sol.*, **326&327**, 88 (2003).
- [28] A.V. Stronski, M. Vicek, S.A. Kostyukevych et al. *Semicond. Phys., Quant. Electron. Optoelectron.* **5**, 284 (2002).
- [29] T. Cardinal, K.A. Richardson, H. Shim et al. *J. Non-Cryst. Sol.*, **256&257**, 353 (1999).
- [30] C. Lopez, K.A. Richardson, R. Valee et al. *Photo-Induced Changes in Arsenic-Based Chalcogenides*, PAPER, #CThP2512, CLEO'04/San Francisco, 2004.
- [31] M. Terao et al. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **41**, 61 (1972).
- [32] C.W. Thompson, N.G. Gingrich. *J. Chem. Phys.*, **31**, 1598 (1959).
- [33] M. Vleck, A.V. Stronski, A. Sclenar, T. Wagner, S.O. Kasap. *J. Non-Cryst. Sol.*, **266–269**, 964 (2000).
- [34] M.W. Elmiger. *Diss. Doct. of Natural sciences*, Swiss federal institute of technology (Zurich, 1988).

Редактор Т.А. Полянская

The raman scattering of light in the treecomponents chalcogenide system As—Se—S: Sm

R.I. Alekberov, A.I. Isaev, S.I. Mekhtiyeva, G.A. Isayeva

Physics Institute,
National Academy of Sciences,
Az-1143 Baku, Azerbaidzan

Abstract The spectra of Raman scattering (RS) are investigated in a three-components chalcogenide semiconductors (CGS) As—Se—S and doped by samarium. It is shown that the Raman spectra comprise four bands covering the frequency ranges 10–100, 195–290, 290–404, 420–507, greatly varying with doping. Determined the structural units in the As—Se—S and their possible changes in doping. The results are explained based on the features of the distribution of samarium atoms in the sample and their chemical activity.