

# Влияние примеси гольмия (Ho) на фотоэлектрические свойства $As_2Se_3$ и $(As_2S_3)_{0.3}(As_2Se_3)_{0.7}$

© И.И. Бурдиян, Э.А. Сенокосов, В.В. Косюк<sup>†</sup>, Р.А. Пынзарь

Приднестровский государственный университет им. Т.Г. Шевченко,  
3300 Тирасполь, Молдова

(Получена 16 января 2006 г. Принята к печати 30 января 2006 г.)

Исследовалось влияние примеси гольмия (Ho) на фотоэлектрические свойства монокристаллических и пленочных образцов  $As_2Se_3$  и  $(As_2S_3)_{0.3}(As_2Se_3)_{0.7}$ . Измерения относительной фотопроводимости на монокристаллических образцах и спектрального распределения фототока на пленочных образцах показали увеличение фотопроводимости веществ при их легировании Ho в концентрации 0.010–0.015 ат%. Из спектрального распределения фототока и оптического поглощения установлено, что с увеличением концентрации Ho до 0.015 ат% ширина запрещенной зоны монотонно уменьшается от 1.88 до 1.85 эВ для  $As_2Se_3$  и от 2.05 до 2.00 эВ для  $(As_2S_3)_{0.3}(As_2Se_3)_{0.7}$ , а затем слабо возрастает до значений в исходных чистых материалах.

PACS: 72.40.+w, 73.50.Pz, 78.40.Pg

## 1. Введение

Активное практическое применение халькогенидных стеклообразных полупроводников (ХСП) вызывает интерес к вопросу их легирования некоторыми металлами. В свете этого интереса заслуживает внимание легирование их переходными металлами — самарием (Sm), диспрозием (Dy), марганцем (Mn). В работе [1] подробно исследовалось действие этих примесей на ХСП. Однако авторы работы отметили, что введение примеси в концентрации > 0.1% по массе препятствует росту фотопроводимости, приводит к структурным изменениям с образованием мелких кристаллических фаз.

Нас заинтересовало это обстоятельство, мы провели исследование по легированию Dy в малых концентрациях, до 0.030 ат%, и обнаружили возрастание фотопроводимости при легировании до 0.015 ат% Dy [2]. При увеличении доли примеси Dy выше 0.015 ат% наблюдались уменьшение фотопроводимости, уменьшение ширины запрещенной зоны  $E_g$  и другие следствия, что совпадает с результатами работы [1]. Помимо этого, мы обратили внимание на наблюдаемые эффекты образования мелкокристаллических фаз (4–10 нм) авторами [3].

Изложенные факты и отсутствие данных относительно действия примеси аналогичного элемента — гольмия (Ho) поставили перед нами задачу изучения влияния очень малых концентраций Ho на фотоэлектрические свойства оптимально выгодных для практических целей материалов  $As_2Se_3$  и  $(As_2S_3)_{0.3}(As_2Se_3)_{0.7}$ .

## 2. Технология получения материалов

Для снижения влияния кислорода, содержащегося в исходных элементарных материалах марки ОСЧ, они подвергались вакуумной дистилляции. Затем готовились чистые исходные составы синтезом в вакуумированных кварцевых ампулах при температуре 1100 К

с активным механическим перемешиванием и последующим охлаждением со скоростью  $10^{-2}$  К/с. Полученные монокристаллические соединения представляли собой однородные слитки сегментного сечения  $10 \times 5$  мм и длиной 60–70 мм, очень чувствительные к свету. В дальнейшем эти слитки сплавлялись с Ho в концентрации 0.010–0.030 ат% по той же технологии синтеза.

Пленочные образцы приготавливались термическим вакуумным распылением (остаточное давление  $10^{-5}$  мм рт.ст.) легированных слитков. Методика распыления — общеизвестная и подробно описана в работе [4]. Слои толщиной 0.4–0.7 мкм напылялись на стеклянные подложки с прозрачным проводящим электродом  $SnO_2$ . Как показали дальнейшие исследования, при такой технологии чувствовалось влияние вводимых примесей.

## 3. Эксперимент, измерения и вычисления

На монокристаллических образцах по стандартной методике на постоянном токе с использованием тераомметра Е6-14 проводились измерения сопротивлений при двух направлениях тока и постоянном интегральном освещении 200 лк. По измеренным значениям определялась относительная фоточувствительность по формуле

$$\beta = (\Delta\rho/\rho) \cdot 100\%, \quad (1)$$

где  $\rho$  — темновое удельное сопротивление,  $\Delta\rho$  — изменение удельного сопротивления при освещении.

Зависимости  $\beta$  от концентрации примеси  $C$  представлены на рис. 1. Видно характерное возрастание фотопроводимости в области 0.010–0.015 ат% Ho.

На пленочных образцах исследовались спектральные распределения фототока, оптического пропускания и поглощения. Измерения проводились на постоянном токе, регулируемом источником напряжения с точностью

<sup>†</sup> E-mail: vcosiuc@mail.ru

по напряжению  $10^{-4}$  В, при освещении монохроматическим излучением в диапазоне 350–900 нм с использованием спектрофотометра SPECORD M-40 и тераомметра Е6-14. Наблюдалось полное соответствие между изменениями с концентрацией Ho фототока оптического пропускания и поглощения. Полученные спектральные распределения фототока ( $I$ ) показаны на рис. 2 и 3.

Из спектров фототока по значениям длины волны  $\lambda_m$ , соответствующей середине краевой полосы фототока (рис. 2, 3), оценивалась ширина запрещенной зоны  $E_g$  образцов ХСП как  $E_g = hc/\lambda_m$ , где  $c$  — скорость света,  $h$  — постоянная Планка.

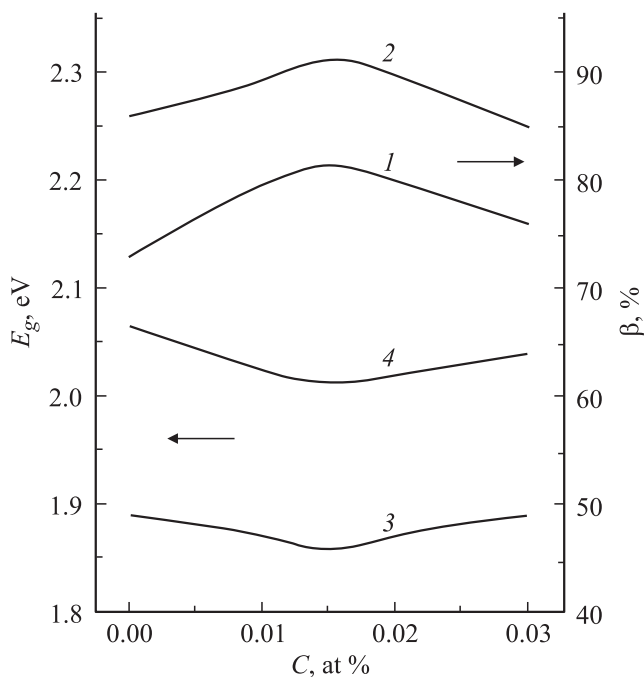
Кривые спектрального распределения коэффициента оптического поглощения  $\alpha$  показаны на рис. 4 и 5. Участок резкого спада поглощения экстраполировался до пересечения с осью длин волн, и по отсечке на шкале длин волн  $\lambda_n$  вычислялись значения ширины запрещенной зоны как  $E_g = hc/\lambda_n$ .

Значения  $E_g$ , полученные из спектров фототока и оптического поглощения, оказались близкими, они представлены в таблице.

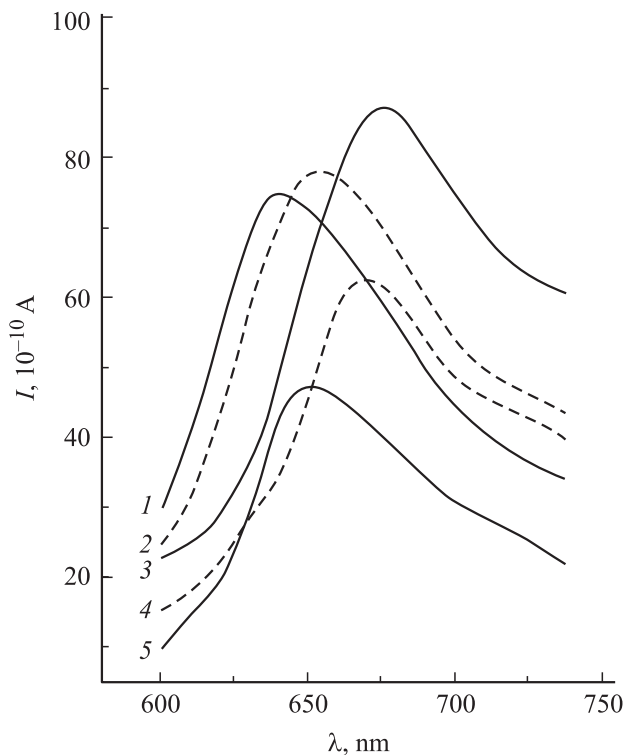
Зависимости средних значений  $E_g$  от концентрации примеси показаны на рис. 1.

#### 4. Обсуждение результатов исследования

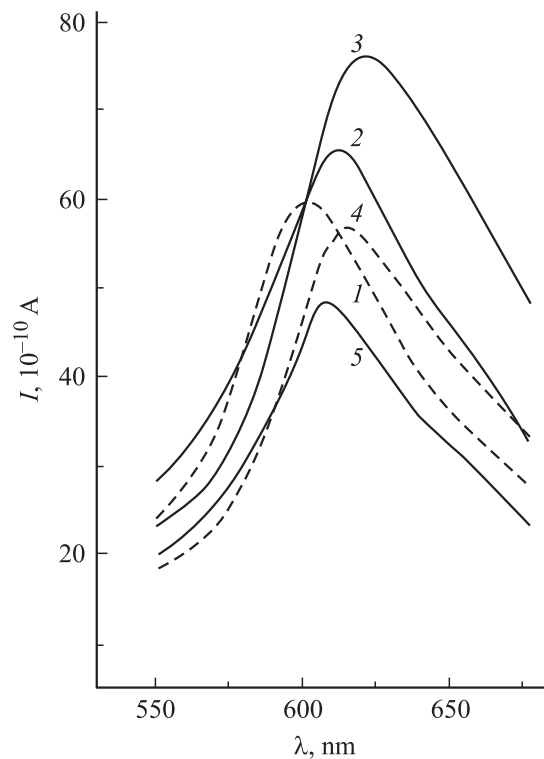
Наблюдаемые изменения относительного фотосопротивления  $\beta$  с изменением концентрации примесей (рис. 1), по всей вероятности, связаны со способностью



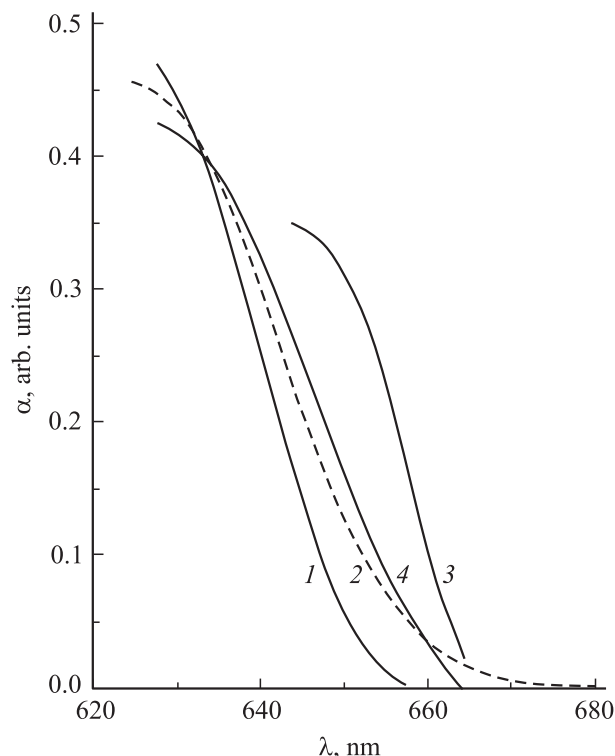
**Рис. 1.** Зависимость от концентрации Ho фоточувствительности в белом свете объемных образцов (1, 2) и ширины запрещенной зоны для пленочных (3, 4). 1, 3 —  $As_2Se_3$ , 2, 4 —  $(As_2S_3)_{0.3}(As_2Se_3)_{0.7}$ .



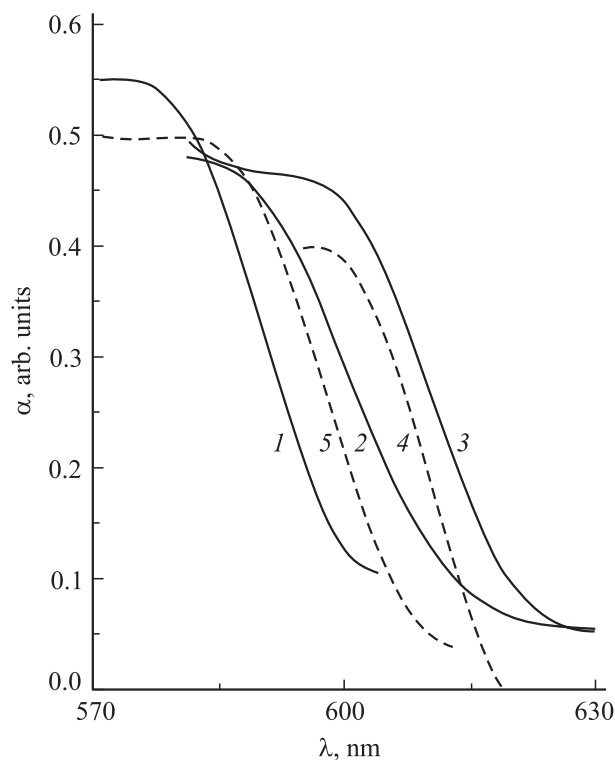
**Рис. 2.** Спектральное распределение фототока для пленки  $As_2Se_3$  при 300 К в зависимости от концентрации Ho, ат%: 1 — 0, 2 — 0.010, 3 — 0.015, 4 — 0.020, 5 — 0.030.



**Рис. 3.** Спектральное распределение фототока для пленки  $(As_2S_3)_{0.3}(As_2Se_3)_{0.7}$  при 300 К в зависимости от концентрации Ho, ат%: 1 — 0, 2 — 0.010, 3 — 0.015, 4 — 0.020, 5 — 0.030.



**Рис. 4.** Спектральное распределение оптического поглощения в пленке  $\text{As}_2\text{Se}_3$  при 300 К в зависимости от концентрации Ho, ат%: 1 — 0, 2 — 0.010, 3 — 0.015, 4 — 0.020.



**Рис. 5.** Спектральное распределение оптического поглощения в пленке  $(\text{As}_2\text{S}_3)_{0.3}(\text{As}_2\text{Se}_3)_{0.7}$  при 300 К в зависимости от концентрации Ho, ат%: 1 — 0, 2 — 0.010, 3 — 0.015, 4 — 0.020, 5 — 0.030.

Ширина запрещенной зоны в образцах с разной концентрацией Ho

Концентрация Ho, ат%	$\lambda_m$ , нм (по спектрам фотопроводимости)	$E_g$ , эВ (по спектрам фотопроводимости)	$\lambda_n$ , нм (по спектрам поглощения)	$E_g$ , эВ (по спектрам поглощения)
$\text{As}_2\text{Se}_3$				
0	660	1.88	652	1.9
0.010	667.5	1.86	656	1.89
0.015	675	1.84	665	1.86
0.020	664	1.87	658	1.88
0.030	657.5	1.88	653	1.9
$(\text{As}_2\text{S}_3)_{0.3}(\text{As}_2\text{Se}_3)_{0.7}$				
0	604	2.05	596	2.08
0.010	615	2.02	612	2.026
0.015	621	2.0	615	2.016
0.020	618	2.01	610	2.032
0.030	610	2.03	605	2.05

атомов Ho занимать вакантные места, возникающие из-за отсутствия легколетучих атомов Se и S. При этом атомы Ho, обладая близкими ионными радиусами, устойчиво внедряются в матрицу основного вещества, сохраняют химические связи, залечивают дефекты. В результате уменьшается влияние мелких дефектов, увеличивается фотопроводимость. Однако этот положительный фактор является определяющим только до  $C = 0.015$  ат% Ho. В дальнейшем, с увеличением  $C$ , возникает влияние избыточных примесей, могут образовываться новые фазы соединений типа  $\text{HoSe}_2$ ,  $\text{Ho}_2\text{Se}_3$ , а по данным работы [3] наблюдаются мелкие кристаллические включения размером 4–10 нм. Все это приводит к увеличению  $E_g$ , уменьшению фотопроводимости, к смещению кривых фототока, оптического поглощения. Наблюдаемое уменьшение  $E_g$  в области, близкой к 0.015 ат% Ho, объясняется влиянием примесных зон [5], согласуется с наблюдаемым законом Урбаха [6] и характерно для многих составов ХСП.

## 5. Заключение

Разработана технология получения массивных и пленочных однородных материалов  $\text{As}_2\text{Se}_3$  и  $(\text{As}_2\text{S}_3)_{0.3}(\text{As}_2\text{Se}_3)_{0.7}$ , легированных Ho в малых концентрациях (до 0.030 ат%).

С увеличением концентрации примеси Ho относительная фотопроводимость возрастает и достигает максимума (80–90%) при концентрации Ho 0.015 ат%.

С увеличением примеси Ho до 0.015 ат% ширина запрещенной зоны  $E_g$  монотонно уменьшается от 1.88 до 1.85 эВ для  $\text{As}_2\text{Se}_3$  и от 2.05 до 2.0 эВ для  $(\text{As}_2\text{S}_3)_{0.3}(\text{As}_2\text{Se}_3)_{0.7}$ , а при дальнейшем увеличении концентрации постепенно возрастает до значений, соответствующих исходным не легированным материалам.

## Список литературы

- [1] М. Йову, С. Шутов, М. Попеску, Л. Кухонен, А. Седов. *J. Optoelectron. Avd. Mater.*, **1** (2), 15 (1999).
- [2] И.И. Бурдиян, В.В. Косюк, Р.А. Пынзарь, А.В. Чебан. *Вестн. Приднестров. ун-та*, **3**, 44 (2005).
- [3] И.В. Фекешгази, К.В. Май, Н.И. Мателешко, В.М. Мица, Е.И. Бокач. *ФТП*, **39** (8), 986 (2005).
- [4] И.С. Фещенко. Автореф. канд. дис. (Тирасполь, 2002).
- [5] *Электронные явления в халькогенидных стеклообразных полупроводниках*, под ред. К.Д. Цэндина (М., Наука, 1996) с. 41.
- [6] *Оптические свойства полупроводников и диэлектриков* (Кишинев, Штиинца, 1988) с. 93.

*Редактор Л.В. Шаронова*

## Influence of Ho-impurities on the photoelectric properties of $As_2Se_3$ and $(As_2S_3)_{0.3}(As_2Se_3)_{0.7}$

*I.I. Burdian, E.A. Senokosov, V.V. Cosiuc, R.A. Pynzar*

Dniester State University,  
3300 Tiraspol, Moldova

**Abstract** The influence of Ho-impurities on the photoelectric properties of bulk and film samples of  $As_2Se_3$  and  $(As_2S_3)_{0.3}(As_2Se_3)_{0.7}$  is investigated. The measurements of the relative photoconductivity of bulk samples and the photocurrent spectral distribution have shown the increase of the photoconductivity of samples in the case of the Ho doping level about 0.010–0.015 at%. The results of the spectral distribution of the photocurrent and the optical absorption showed the decrease of the band gap from 1.88 down to 1.85 eV for  $As_2Se_3$  and from 2.05 down to 2.0 eV for  $(As_2S_3)_{0.3}(As_2Se_3)_{0.7}$  with the increase of the density of the Ho-impurities, and then the weak increase up to the values of band gap for the clean semiconductors.