

# ВЛИЯНИЕ ЛЕГИРОВАНИЯ (РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫМ ЭЛЕМЕНТОМ) САМАРИЕМ НА СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ХАЛЬКОГЕНИДНОГО СТЕКЛООБРАЗНОГО ПОЛУПРОВОДНИКА $\text{Se}_{95}\text{Te}_5$

С.У. АТАЕВА, С.И. МЕХТИЕВА, А.И. ИСАЕВ

*Институт физики НАН Азербайджана, AZ-1143 Баку, Азербайджан.*

seva\_atayeva@mail.ru

Методами рентгеноструктурного анализа и атомно-силовой микроскопии (АСМ) исследовано влияние легирования редкоземельным элементом (РЗЭ) самарием на локальную структуру и морфологические особенности поверхности пленок халькогенидной стеклообразной полупроводниковой (ХСП) системы  $\text{Se}_{95}\text{Te}_5$ . Исследованы Раман спектры термически напыленных пленок аморфного селена, чистого ХСП состава  $\text{Se}_{95}\text{Te}_5$ , а также  $\text{Se}_{95}\text{Te}_5$ , легированного самарием. Показано, что Раман спектры аморфного селена состоят из двух полос с максимумами 40.5 и 254  $\text{cm}^{-1}$ , а остальные образцы из трех полос с максимумами 37.1–40.3, 208.8–211.9 и 248.4–253.3  $\text{cm}^{-1}$  в зависимости от уровня легирования. Наблюдаемые особенности объяснены изменением относительных долей различных структурных единиц, а также возможным изменением локальной структуры на уровне среднего и ближнего порядков.

**Ключевые слова:** халькогенидные стекла, первый резкий дифракционный максимум, локальная структура.

**UDK:** 539, 543

## ВВЕДЕНИЕ

Халькогенидные стекла на основе сульфидных, селенидных и теллуридных сплавов в бинарных или многокомпонентных системах являются очень перспективными материалами для различных оптических и фотонных приложений. Эти стекла являются низкофононными энергетическими материалами и, как правило, прозрачны от видимой вплоть до инфракрасного диапазона. Халькогенидные стекла, легированные редкоземельными элементами, такими как Sm, Eu, Er, Nd, Pr и др., могут применяться в многочисленных оптически активных устройствах. Эти стекла оптически сильно нелинейны и поэтому могут быть полезны для всех оптических переключений. Несмотря на то, что халькогенидные стекла применяются в основном в качестве пассивных устройств, они также привлекательны для изготовления активных устройств, таких как волоконные лазерные усилители и нелинейные компоненты.

Халькогенидные стекла чувствительны к поглощению электромагнитного излучения и проявляют различные фотоиндуцированные эффекты в результате освещения. Для объяснения этих эффектов были предложены различные модели, которые можно использовать для изготовления дифракционных, волноводных и волоконных конструкций. Халькогенидные волокна хорошо подходят для химических сенсоров, поскольку практически большинство молекулярных частиц вибрируют в инфракрасном диапазоне. Халькогенидные волокна можно использовать в системах волоконно-оптических химических датчиков для количественного дистанционного обнаружения и идентификации, а также обнаружения химических веществ в смесях [1].

Двумерная фототермическая терапия (ФТТ) на основе наноматериалов в настоящее время интенсивно исследуется как многообещающий подход к радикальному лечению рака. Однако высокая токсичность, умеренная эффективность и низкая однородность остаются критически нерешенными вопросами, препятствующими их клиническому применению. Таким образом, существует острая необходимость в разработке универсальных наноматериалов для удовлетворения клинических ожиданий. Для достижения этой цели авторы [2] разработали стабильные, очень однородные по размеру и нетоксичные наноматериалы, изготовленные на основе теллура-селена ( $\text{TeSe}$ ). Опыты поставленные на мышах показало, что под воздействием света наночастицы  $\text{TeSe}$  почти полностью уничтожают рак в легких.

Таким образом, актуальность исследований стеклообразного селена, соединений селена с изоэлектронным аналогом теллуrom, а также модифицированных редкоземельными элементами, обладающими ярко выраженным свойством переменной валентности, не подлежит сомнению, несмотря на то, что изучение этих материалов были начаты, например, в Институте Физики НАН Азербайджана еще в шестидесятых годах прошлого века. Большой вклад в эти исследования внесли сотрудники школы академика Г.М.Абдуллаева (акад. М.И.Алиев, Дж.Ш. Абдинов, член. кор. НАН С.И. Мехтиева и др.). Уже тогда было показано, что добавление в аморфный селен изоэлектронных (сера, теллур) и разветвляющих (мышьяк) элементов, улучшает кристаллизационную устойчивость и электронные характеристики, что цепочечная структура с Ван-Дер-Ваальсовскими связями между цепочками дает возможность, изменяя технологические процессы, создавать элементы с заданными оптическими,

электрическими и др. параметрами. Однако, необходимо учитывать тот факт, что материалы ХСП не обладают трансляционной симметрией и только наличие ближнего и среднего порядков в атомной структуре определяет их полупроводниковые свойства. Структура и состав стеклообразных сплавов являются главными факторами, определяющими весь комплекс свойств стекол. На знании структуры стекла, закономерностей образования и сосуществования структурных единиц основаны подходы к прогнозированию свойств стекол определенных составов и границ стеклообразования. Выводы о структуре материала могут быть сделаны лишь на основании комбинаций различных методов исследования.

Настоящая работа посвящена исследованию структуры и морфологии поверхности пленок ХСП материала  $\text{Se}_{95}\text{Te}_5$  и влияния на них легирования самарием с применением методов рентгеновской дифракции, атомно-силовой микроскопии и Рамановского рассеяния света.

## 1. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА И ИЗГОТОВЛЕНИЕ ОБРАЗЦОВ

Синтез ХСП состава  $\text{Se}_{95}\text{Te}_5$  с примесью самария осуществлялся сплавлением соответствующих количеств химических элементов особой чистоты в вакуумированных до  $10^{-4}$  мм.рт.ст. кварцевых ампулах при температуре  $900^\circ\text{C}$  во вращающейся печи с последующим охлаждением в режиме выключенной печи. Примесь вводилась в процессе синтеза, концентрация ее лежала в пределах  $0,05 \div 1$  ат. %.

Пленки, используемые в исследованиях, получены термическим испарением со скоростью  $\sim 0,3$  мкм/сек на стеклянные подложки в вакууме под давлением  $10^{-4}$  мм. рт. ст. Толщина пленок измерялась интерферометрическим методом и варьировалась в диапазоне 1-10 мкм.

Исследования агрегатного состояния и структуры осажденных пленок проведены рентгеноструктурным анализом на порошковом дифрактометре D8 ADVANCE фирмы Брукер (Германия), при режиме 40 кV, 40 mA,  $5 < 2\theta < 80^\circ$ ,  $\lambda = 1,54185 \text{ \AA}$ .

Дифракционные картины анализированы с подгонкой их к Лоренцевым функциям, используя метод дважды дифференцирования максимума, и применена специальная программа для определения таких параметров дифракционного максимума как положение ( $2\theta$ ), и ширина соответствующая половине максимума (FWHM).

Исследования морфологии поверхности полученных пленок проведены с помощью атомно-силового микроскопа марки AIST-NT (Tokyo Instr., Japan). АСМ исследования образцов проводились в полуконтактном резонансном режиме. Поверхности образцов с размерами 2x2 мм очищены с помощью чистого азота и помещены на держатель образца АСМ. Размер сканированной области составлял  $\sim 1 \text{ мкм}^2$ .

Исследования Раман спектров напыленных пленок аморфного Se, чистого  $\text{Se}_{95}\text{Te}_5$  и  $\text{Se}_{95}\text{Te}_5 < \text{Sm} >_x$  ( $x=0,05$ ; 1 ат.%) проводились в 3D конфокальном лазерном микроспектрометре Nanofinder 30 (Tokyo Instr., Japan). Длина волны возбуждения  $\lambda = 532 \text{ нм}$ . Радиус сечения падающего на пленку лазерного луча был равен  $\sim 4 \text{ мкм}$ . Приемником излучения служила охлаждаемая CCD-камера ( $T \sim 173 \text{ K}$ ), работающая в режиме счета фотонов, время экспозиции при этом составляло 1 мин.

## 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рисунке 1 показаны кривые распределения интенсивности дифракции рентгеновских лучей в пленках исследованных материалов. Как видно из рисунка на дифракционных картинах исследуемых ХСП, как и во многих стеклах [3-10], наряду с широкими максимумами, указывающими на их аморфность, наблюдаются узкие максимумы, называемые первый резкий дифракционный максимум (first sharp diffraction peak - FSDP). FSDP отличается от других максимумов аномальной зависимостью от температуры и давления [6] и существование его связывают с упорядочением в масштабах среднего порядка (medium-range order -MRO) [5, 8-10].

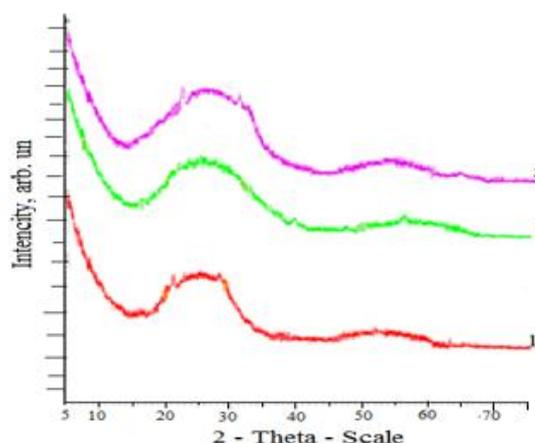


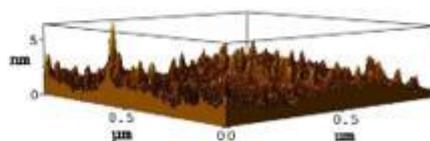
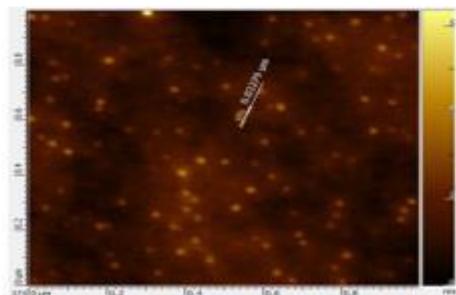
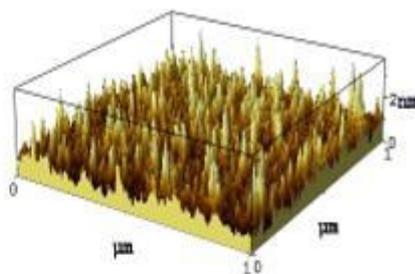
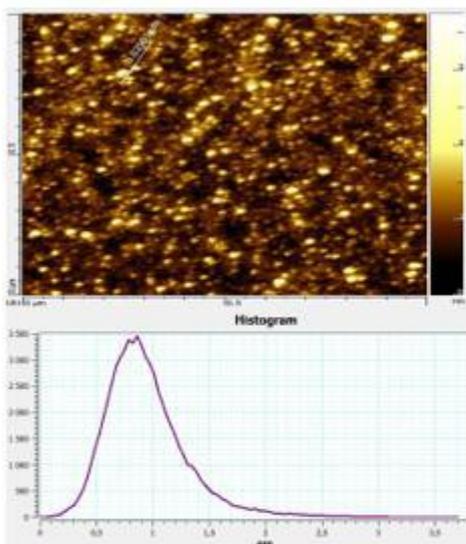
Рис. 1. Рентгendifракционные картины пленок составов  $\text{Se}_{95}\text{Te}_5$  (кривая 1.),  $\text{Se}_{95}\text{Te}_5\text{Sm}_{0,25}$  (кривая 2.) и  $\text{Se}_{95}\text{Te}_5\text{Sm}_1$  (кривая 3.)

Из первого дифракционного пика на кривых рассеяния, согласно формулам Вульфа-Брега и Шерера [11-12], вычислены  $R$ -«квазипериод» структуры или флуктуации плотности атомов, повторяемость которой в некоторой области корреляции может обуславливать появление FSDP;  $L$  – длина корреляции (размер области MRO), т.е. размер области в которой поддерживается периодичность флуктуации атомов и диаметр нано-пустот  $D$  [13-14]. Результаты представлены в таблице 1.

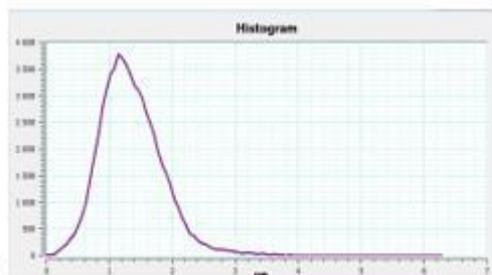
Таблица 1.  
Значения параметров ближнего и среднего порядков чистого и легированного самарием ХСП состава  $\text{Se}_{95}\text{Te}_5$ .

	$R(\text{Å})$	$L_1(\text{Å})$	$D(\text{Å})$
$\text{Se}_{95}\text{Te}_5$	4,02	12,94	4,63
$\text{Se}_{95}\text{Te}_5\text{Sm}_{0.25}$	4,07	8,8	4,62
$\text{Se}_{95}\text{Te}_5\text{Sm}_1$	3,35	8,16	3,85

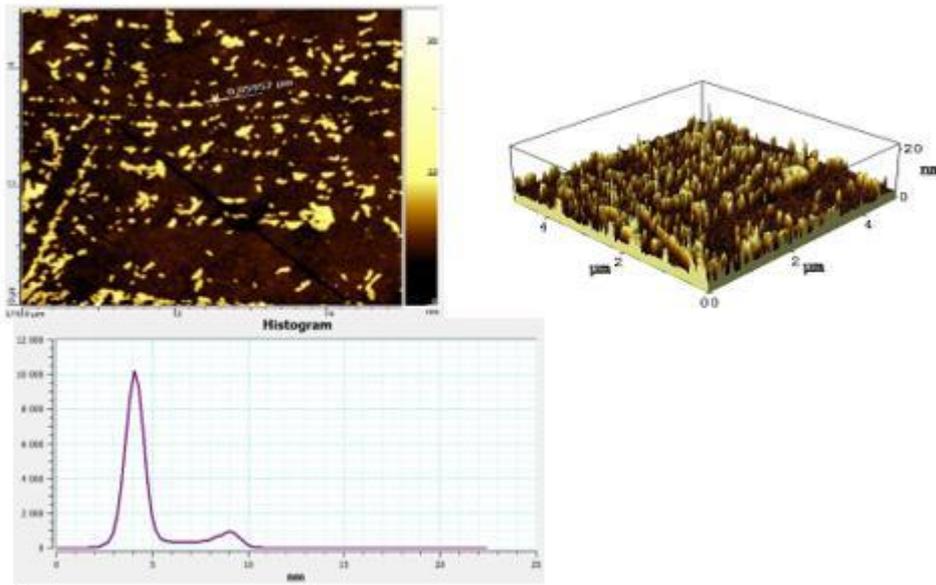
На рисунке 2 представлены двухмерные –  $2D$  и трехмерные –  $3D$  АСМ изображения пленок  $\text{Se}_{95}\text{Te}_5$ , легированных самарием. В таблице 2 приводятся численные значения параметров шероховатости, характеризующие морфологические особенности поверхности пленок. Здесь  $R_a$ - средняя арифметическая шероховатость, т.е. среднее арифметическое абсолютных значений вертикальных отклонений от средней линии;  $R_q$ - средняя квадратичная шероховатость, является квадратный корень из среднего арифметического квадрата вертикальных отклонений от опорной линии. Средняя квадратичная шероховатость характеризует ширину гистограммы распределения высот, чем больше  $R_q$ , тем шире гистограмма и тем грубее поверхность, что и наблюдается в наших исследованиях с увеличением уровня легирования;  $R_{sk}$ - коэффициент асимметрии поверхности, описывает асимметрию гистограммы распределения высот.  $Rz_{max}$ - максимум шероховатости, показывающий максимальный перепад высот между самой верхней и нижней точками поверхности профиля.  $Rz_{av}$ - наиболее часто встречающаяся высота.



a)



б)



В)

Рис. 2. Двухмерные– 2D и трехмерные– 3D АСМ изображения рельефа поверхности и гистограмма распределения максимумов пленок  $Se_{95}Te_5$ , легированных самарием (а–  $Se_{95}Te_5$ ; б–  $Se_{95}Te_5Sm_{0.25}$ ; в–  $Se_{95}Te_5Sm_1$ ).

Таблица 2.

Значения параметров шероховатости поверхности пленок чистого и легированного самарием ХСП состава  $Se_{95}Te_5$ .

ХСП составы	$Se_{95}Te_5$	$Se_{95}Te_5+0,25at\% Sm$	$Se_{95}Te_5+1at\%Sm$
$R_a, nm$	0,270729	0,381862	1,12372
$R_q, nm$	0,367469	0,495805	1,65846
$R_{sk}, nm$	1,3849	0,947744	2,02772
$Rz_{max}, nm$	3,74495	6,34558	22,6086
$Rz_{av}, nm$	0,962931	1,38118	4,82635

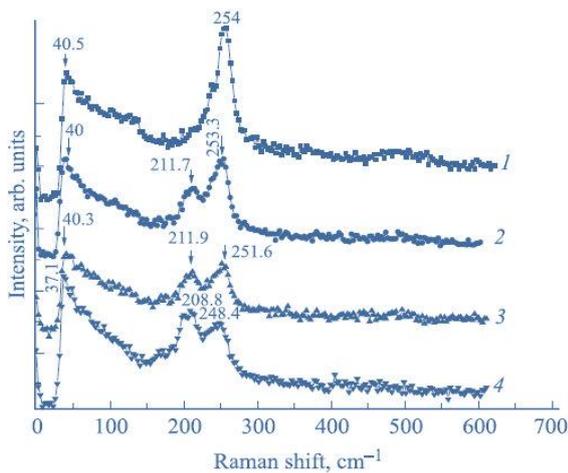


Рис. 3. Раман спектры пленок аморфного селена Se (кривая 1) и составов  $Se_{95}Te_5$  (кривая 2),  $Se_{95}Te_5<Sm>_{0.05}$  (кривая 3),  $Se_{95}Te_5<Sm>_1$  (кривая 4) снятые при комнатной температуре и мощности лазерного излучения 4 мВт.

Раман спектры пленок аморфного селена (кривая 1),  $Se_{95}Te_5$  (кривая 2) и  $Se_{95}Te_5$ , легированного самарием (кривая 3, 4), представлены на рисунке 3.

Как видно из рисунка, в спектре аморфного селена наблюдается хорошо выраженный широкий пик с максимумом  $40.5\text{ см}^{-1}$  и относительно узкий пик с максимумом  $254\text{ см}^{-1}$ . Пик с максимумом  $251\text{ см}^{-1}$ , близкий по значению к узкому пику, наблюдался и в других работах, посвященных аморфному селену [15–18], и приписывался колебательной моде ковалентной связи Se–Se, длина которой составляет  $2.35\text{ \AA}$  [15]. В ХСП составах  $Se_{95}Te_5$  и  $Se_{95}Te_5$ , легированных разными процентами самария, указанные пики сохраняются. Однако в зависимости от химического состава и концентрации легирующих атомов указанные пики подвергаются изменениям и появляются новые пики. При частичной замене атомов селена атомами теллура ( $Se_{95}Te_5$ ) интенсивность указанного пика уменьшается и появляется полоса с максимумом  $211.7\text{ см}^{-1}$ , которая, согласно [19], соответствует колебаниям связи Se–Te. Известно, что аморфный селен состоит из длинных полимерных цепей и восьмичленных колец, внутри которых между атомами существуют ковалентные связи, а между различными структурными элементами ванн-дер-ваальсовы связи [20]. Добавка теллура к аморфному селену приводит к частичному разрушению кольцевых молекул и укорачиванию полимерных цепей. В результате этого число связей

Se–Se уменьшается, и образуются связи Se–Te, сопровождающиеся появлением полосы ( $211.7\text{см}^{-1}$ ), соответствующей указанным связям. Как видно из рисунка, легирование самарием изменяет форму и интенсивность пиков в Раман спектре. При этом продолжается уменьшение интенсивности пика полосы при  $254\text{ см}^{-1}$  и рост пика полосы при  $211.7\text{ см}^{-1}$ , а также слабое расширение последнего в низкочастотную сторону спектра. Последнее, по-видимому, связано с химической активностью атомов самария, образующих связи как с селеном, так и с теллуром (Sm–Se, Sm–Te, Se–Sm–Te, а также пирамидальные структурные элементы с участием атомов самария  $\text{SmSe}_x\text{Te}_{3-x}$ ). Частоты колебательных мод, соответствующие указанным связям, близки друг другу и, перекрываясь, образуют полосы.

Как видно из рисунков и таблиц, как структура, так и морфология поверхности пленок  $\text{Se}_{95}\text{Te}_5$  заметно изменяются легированием. Изменения, происходящие в структуре и морфологии поверхности можно объяснить в рамках пустотно-кластерной модели Эллиота [11-12] и модели собственных заряженных дефектов ( $D^+$  и  $D^-$ ) [3] с учетом особенностей распределения атомов самария и их химической активности. Предполагается, что атомы самария в малых концентрациях, как активный элемент образуют химические связи со всеми элементами, входящими в аморфную матрицу. А часть атомов самария в аморфной матрице проявляется в виде положительных ионов и накапливается вокруг  $D^-$ -центров. Таким образом, в результате легирования, особенно в больших концентрациях, увеличивается степень неупорядоченности.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Возникновение FSDP на кривых распределения интенсивности дифракции рентгеновских лучей исследуемых ХСП материалов связывалось с существованием упорядочения в масштабах среднего порядка. Используя FSDP параметры определены квазипериод структуры в области MRO, размеры указанной области (длины корреляции) и диаметры существующих нано-пустот. Легирование приводит к уменьшению значения указанных параметров. Кроме того, анализ АСМ изображения пленок показало, что с легированием заметно растет шероховатость поверхности. Полученные результаты объяснены в рамках пустотно-кластерной модели Эллиота и модели заряженных дефектов, с учетом химической активности атомов самария, проявлением их в виде положительных ионов и особенностью их распределения.

Исследованы Раман спектры термически напыленных пленок аморфного селена, чистого ХСП состава  $\text{Se}_{95}\text{Te}_5$ , а также  $\text{Se}_{95}\text{Te}_5$ , легированного самарием. В аморфном селене наблюдается узкая полоса с максимумом  $254\text{ см}^{-1}$ , соответствующая колебательной моде ковалентной связи Se–Se. В  $\text{Se}_{95}\text{Te}_5$  интенсивность указанного пика уменьшается и появляется новая полоса с максимумом  $211.7\text{см}^{-1}$ , что связано с уменьшением доли связи Se–Se и образованием связи Se–Te. При легировании  $\text{Se}_{95}\text{Te}_5$  самарием последняя полоса уширяется и продолжает расти по интенсивности. Такое поведение Раман спектров объясняется образованием связей Sm–Se, Sm–Te, Se–Sm–Te, а также пирамидальных структурных элементов  $\text{SmSe}_x\text{Te}_{3-x}$ .

S.U. Ataeva, S.I. Mekhtieva, A.I. Isaev

## INFLUENCE OF SAMARIUM RARE-EARTH DOPING ON THE STRUCTURAL FEATURES OF THE CHALCOGENIDE GLASSY SEMICONDUCTOR $\text{Se}_{95}\text{Te}_5$

Effect of samarium doping on the local structure and morphological features of films surface of the  $\text{Se}_{95}\text{Te}_5$  chalcogenide glassy semiconductor system have been investigated by X-ray analysis and atomic force microscopy methods. It was investigated the Raman scattering spectrums of evaporated selenium films,  $\text{Se}_{95}\text{Te}_5$  chalcogenide glassy semiconductor, and also same structure doped by Sm. It is shown, that the spectrum of light combinational dispersion of amorphous selenium consists of two strips with  $40.5$  and  $254\text{ см}^{-1}$  maximums, and the other samples of three strips with  $37.1-40.3$ ,  $208.8-211.9$  and  $248.4-253.3\text{ см}^{-1}$  which strongly changed by doped. Observed features are explained by change of the relative share of various structural units, and also possible the change of local structure at the level of an average and a near order.

S.U. Atayeva1, S.İ. Mehtiyeva1, A.İ. İsayev1

## NADİR TORPAQ ELEMENTİ SAMARIUM İLƏ LEGİRƏLƏNMƏNİN $\text{Se}_{95}\text{Te}_5$ HALKOGENİD ŞÜŞƏVARI YARIMKEÇİRİCİSİNİN QURULUŞ XUSUSİYYƏTLƏRİNƏ TƏSİRİ

$\text{Se}_{95}\text{Te}_5$  halkogenid şüşəvari yarımkeçirici sisteminin lokal quruluşuna və morfoloji xüsusiyyətlərinə samariumla legirələnmənin təsiri rentgenstruktur analizi və atom-qüvvə mikroskopu metodları ilə öyrənilmişdir. Amorf selenin, təmiz  $\text{Se}_{95}\text{Te}_5$  HŞY tərkibinin və həmçinin samariumla legirələnməmiş  $\text{Se}_{95}\text{Te}_5$  sisteminin termik buxarlanma yolu ilə alınmış nazik təbəqələrinə Raman səpilmə spektrləri öyrənilmişdir. Legirələnmənin səviyyəsindən asılı olaraq göstərilmişdir ki, amorf selenin Raman spektrləri maksimumları  $40.5$  və  $254\text{ sm}^{-1}$  olan iki xətdən, digər nümunələrdə isə maksimumları  $37.1-40.3$ ,  $208.8-211.9$  və  $248.4-253.3\text{ sm}^{-1}$  olan üç xətdən ibarətdir. Müşahidə olunan xüsusiyyətlər müxtəlif quruluş vahidlərinin nisbi paylarının dəyişməsi, həmçinin lokal quruluşun yaxın və orta nizam tərtibində dəyişmə ehtimalı ilə izah olunur.

- [1] *MC. Rao*, *K. Ravindranadh*, *A. Christy Ferdinand* and *MS. Shekhawat*. International Journal of Advances in Pharmacy, Biology and Chemistry, v. 2(2), p. 368-371, Apr-Jun 2013, ISSN: 2277 – 4688.
- [2] *Shiyu Chen*, *Chenyang Xing*, *Dazhou Huang*, *Chuanhong Zhou*, *Bo Ding*, *Ziheng Guo*, *Zhengchun Peng*, *Dou Wang*, *Xi Zhu*, *Shuzhen Liu*, *Zhen Cai*, *Jieyu Wu*, *Jiaqi Zhao*, *Zongze Wu*, *Yuhua Zhang*, *Chaoying Wei*, *Qiaoting Yan*, *Hongzhong Wang*, *Dianyuan Fan*, *Liping Liu*, *Han Zhang*, *Yihai Cao*. Science Advances, v. 6, p. eaay6825, 8 April 2020.
- [3] Электронные явления в халькогенидных стеклообразных полупроводниках. под. ред. *К.Д. Цендина*, (СПб., Наука, 1996).
- [4] *Р.К. Келбиханов*. «Структура и свойства пленок теллура, полученных в квазизамкнутом объеме и с приложением постоянного электрического поля» Канд. диссертация, Махачкала. 2008, 147 с.
- [5] *F.Sava*, *A.Lorinczi*, *M.Popescu*, *G.Sokol*, *E.Axente*, *I.N.Mihailscu*, *M.Nistor*. J. Optoelectron. Adv. Mater., 2006, 8(4), 1367.
- [6] *L.E. Busse*, *S.R. Nagel*. Phys. Rev. Lett., 1981, 41, 1848.
- [7] *K.Tanaka*. Philos. Mag. Lett., 1988, 57, 183.
- [8] *T.S. Kavetsky*, *O.I. Shpotyuk*, *V.T. Boyko*. J. Phys. and Chem. of Solids, 2007, 68, 712.
- [9] *T.S. Kavetsky*, *O.I. Shpotyuk*. J. Optoelectron. Adv. Mater., 2007, 7, 2267.
- [10] *С.И. Мехтиева*, *А.И. Исаев*, *Э.А. Мамедов*, *Г.К. Акберов*, *В.З. Зейналов*, НАН Азербайджан, Известия, 2003, №5(I), 22.
- [11] *S.R. Elliott*. Phys. Rev. Lett., 1991, 67, 711.
- [12] *S.R. Elliott*. J. Non-Cryst. Solids, 1995, 182, 40.
- [13] *P.H. Gaskell*. J. Non-Cryst. Solids, 2005, 351, 1003.
- [14] *O.P. Rachek*. J. Non-Cryst. Solids, 2006, 352, 3781.
- [15] *R. Lukacs*, *M. Veres*, *K. Shimakawa*, *S. Kugler*. Phys. Status Solidi. 2011, C, 8, 2789.
- [16] *V.V. Poborchii*, *A.V. Kolobov*, *K. Tanaka*. Appl. Phys. Lett., 1998, 72, 1167.
- [17] *K. Okano*, *I. Saito*, *T. Mine*, *Y. Suzuki*, *T. Yamada*, *N. Rupesinghe*, *G.A.J. Amaratunga*, *W.I. Milne*, *D.R.T. Zahn*. J. Non-Cryst. Sol., 2007, 353, 308.
- [18] *R.E. Tallman*, *B.A. Weinstein*, *A. Reznik*, *M. Kubota*, *K. Tanioka*, *J.A. Rowlands*. J. Non-Cryst. Sol., 2008, 354, 4577.
- [19] *A. Mendoza-Galvan*, *E. Garcia-Garcia*, *Y.V. Vorobiev*, *J. Gonzalez Hernandez*. 2000, Microelectron. Engin., 51–52, 677.
- [20] *Г.Б. Абдуллаев*, *Д.Ш. Абдинов*. Физика селена. Баку, ЭЛМ, 1975.