

Фотолюминесцентные свойства таллийсодержащих стеклообразных полупроводников GeSe_2 , GeSe_3

© А.А. Бабаев

Институт физики Дагестанского научного центра Российской академии наук,
367003 Махачкала, Россия

E-mail: babaev-arif@mail.ru

(Получена 27 мая 2015 г. Принята к печати 10 июня 2015 г.)

Исследованы фотолюминесцентные свойства таллийсодержащих стеклообразных полупроводниковых систем стехио- и нестехиометрического составов $(\text{GeSe}_2)_{1-x}\text{Tl}_x$ и $(\text{GeSe}_3)_{1-x}\text{Tl}_x$ ($0 \leq x \leq 0.1$) при температуре $T = 77$ К. За спектры фотолюминесценции гауссовой формы ответственны собственные дефекты с отрицательной корреляционной энергией. Установлено, что рост x в системах не изменяет форму спектра, новых полос излучения не генерирует, смещает спектры фотолюминесценции в область меньших энергий, уменьшает интенсивность излучения, увеличивает его полуширину. Кинетика усталости фотолюминесценции различна для обеих систем и характеризуется одной кривой, независимо от содержания Тl в системах.

1. Введение

Работа большинства полупроводниковых приборов и устройств основана на использовании активированных примесями кристаллов с заданными свойствами. Это обстоятельство стимулировало изучение поведения примесей и в халькогенидных стеклообразных полупроводниках (ХСП). Однако первые же исследования [1,2] показали, что большинство примесей, внедренных в стекло через расплав в процессе синтеза, влияют слабо или не влияют вообще на физические свойства ХСП. Примеси оптически и электрически не активны, т.е. не создают локализованных состояний в запрещенной зоне. В ряде работ, результаты которых обобщены, например, в обзоре [3], показано, что проводимость ХСП много меньше, чем в кристалле, не зависит от концентрации примесей и на температурной зависимости проводимости отсутствует характерный излом, соответствующий переходу от собственной проводимости к примесной. Исследование влияния примесей металлов на физические свойства ХСП проводилось, как правило, на стеклах стехиометрического состава, для которых (за некоторым исключением) характерна повышенная тенденция к кристаллизации. Такая аномалия в поведении примесей, введенных в ХСП, длительное время считалась их отличительной особенностью. Однако существуют отдельные факты, свидетельствующие о влиянии примесей на физические свойства ХСП. Авторами работ [4–7] было показано, что отдельные примеси, например Cu, Ag, приводят к существенным изменениям электропроводности и других характеристик стеклообразных халькогенидов на основе As и Ge. Количество вводимой примеси было столь велико, что трудно было заключить, изменяется ли проводимость за счет появления электронных примесных состояний или же увеличение проводимости было обусловлено уменьшающейся шириной запрещенной зоны (E_g), фактически образованием нового соединения. Обнаружение фотолюминесценции (ФЛ) в ХСП и в соответствующих кристаллических аналогах [8] позволило поставить серию исследований, на-

правленных на выявление влияния различных примесей на фотолюминесцентные свойства. Эти исследования показали, что легирование ХСП различными примесями не инициирует, как правило, новых полос излучения в широком интервале энергий и температур. Центрами, ответственными за ФЛ при энергии $E \approx E_g/2$ в ХСП, являются собственные дефекты с отрицательной корреляционной энергией. Однако впервые в исследованных монолитах и порошках стекол системы $(\text{GeS}_3)_{100-x}\text{Bi}_x$ ($3 > x > 0$) обнаружена новая полоса излучения, ответственная за максимум ФЛ Bi, которой соответствует 0.81 эВ, тогда как в стеклах $(\text{As}_2\text{S}_3)_{100-x}\text{Bi}_x$ новые полосы излучения не наблюдаются [9]. Различные примеси (в разных концентрациях) не одинаково влияют на ФЛ свойства ХСП с тетраэдрической и цепочечно-слоистой структурой. Исследования влияния примеси Au в малых концентрациях на ФЛ и электропроводность ХСП $(\text{As}_2\text{S}_3)_{100-x}\text{Au}_x$ и $(\text{As}_2\text{S}_5)_{100-x}\text{Au}_x$ с $0 < x \leq 0.04$ привели к обнаружению примесной проводимости и нового уровня, ответственного за излучение Au в стеклах $(\text{As}_2\text{S}_5)_{100-x}\text{Au}_x$ [10]. Несмотря на большое количество работ по изучению поведения примесей в ХСП, основные вопросы, связанные с поиском отдельных примесей, эффективно влияющих на физические свойства ХСП, с одной стороны, и объяснением аномального поведения большинства других примесей в стеклах, с другой, остаются нерешенными. В первую очередь, это обусловлено тем обстоятельством, что прямых методов исследования состояния примеси в ХСП существует немного, а их возможности ограничены.

Целью настоящей работы является исследование влияния малых добавок таллия (Тl) на фотолюминесцентные свойства стехио- и нестехиометрического составов стеклообразных GeSe_2 , GeSe_3 . Выбор Тl обусловлен тем, что этот мягкий материал входит в состав материалов на основе халькогенов, из которых изготавливают фотосопроотивления, полупроводниковые выпрямители, видиконы и др. Необычность Тl проявляется в свойствах материала. С одной стороны, он схож со щелочными металлами, в то же время он подобен серебру и в неко-

тором смысле свинцу и олову. Несмотря на широкое применение таллийсодержащих соединений, Тl все еще остается одним из наименее изученных элементов.

2. Методика эксперимента

Специально не легированные и легированные Тl стекла синтезировались методом прямого сплавления соответствующего количества элементарных компонентов чистоты В-5 в вакууммированных кварцевых ампулах с применением вибрационного перемешивания расплава при температуре 900 К в течение 50 ч. Для предотвращения взрыва ампул процесс синтеза осуществлялся в два этапа. Первый этап: ампулы нагревались в трубчатой печи до температуры 700–750 К со скоростью 0.1–0.2 К/с с последующей выдержкой при этой температуре в течение 15–20 ч. Второй этап: температура печи повышалась до 900 К со скоростью 0.05–0.1 К/с, выдерживалась постоянной в течение 20–25 ч с последующей закалкой расплава в соленой воде со льдом.

Критерием стеклообразного состояния материалов служили отсутствие линий на дебаграммах, диффузный характер рассеяния рентгеновского излучения, отсутствие микровключений и неоднородностей при просмотре полированных поверхностей образцов и сколов в микроскопе Neofot. В качестве источника возбуждения люминесценции использовали Ar-лазер ПЛА-120 (длина волны излучения $\lambda = 514.5$ нм, диаметр пятна 1.8 мм, мощность 2 Вт/см²). Все исследования проводились при температуре $T = 77$ К. С целью исключения возможного искажения спектров излучения за счет самопоглощения излучение регистрировалось с той стороны образца, на которую падал возбуждающий свет с частотой 75 Гц. В качестве фотоприемника использовались кремниевые и германиевые фотодиоды. Ввиду того что в исследуемых стеклах наблюдается длинновременное затухание люминесценции в процессе стационарного возбуждения („эффект усталости“), спектры ФЛ измерялись после установления квазистационарного состояния излучения, т.е. когда процессом усталости за время снятия самих спектров можно пренебречь. Эффект усталости связан с фотоструктурными превращениями [11].

3. Экспериментальные результаты

Отметим, что результаты исследования по влиянию структурного разупорядочения на фотолюминесцентные свойства халькогенидов германия были противоречивы и неоднозначны. В системах $\text{Ge}_x\text{Se}_{1-x}$ ($x = 0.1, 0.25, 0.4, 0.42$), $\text{Ge}_x\text{Pb}_y\text{S}_z$, Ge_2S_3 авторы [12–19] обнаружили два уровня, ответственные за ФЛ. Авторы [20–22], исследуя ФЛ в стеклообразном $\text{Ge}_{0.16}\text{Se}_{0.84}$, обнаружили три уровня, ответственные за ФЛ. Наличие нескольких уровней ФЛ длительное время считалось отличительной особенностью халькогенидов германия в сравнении с халькогенидами мышьяка. Такое близкое расположение

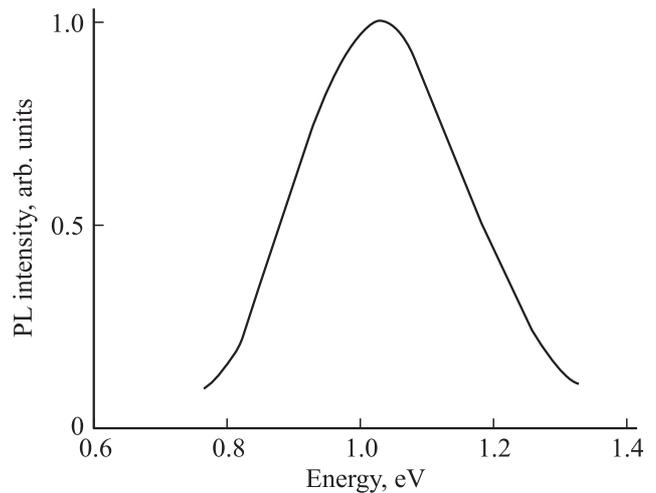


Рис. 1. Спектр фотолюминесценции (PL) стеклообразного GeSe_2 при $T = 77$ К.

трех уровней, ответственных за ФЛ, а также наблюдаемый авторами [21] сложный спектр возбуждения люминесценции, отличающийся от спектров других составов в системе $\text{Ge}_x\text{Se}_{1-x}$, явились причиной более тщательного исследования спектров ФЛ и возбуждения ФЛ всей системы $\text{Ge}_x\text{Se}_{1-x}$ в широком диапазоне составов ($x = 0.1, 0.15, 0.16, 0.2, 0.25, 0.3, 0.33, 0.4, 0.42$) и аморфного селена при $T = 4.2$ К. Исследованием пропускания инфракрасного излучения атмосферой в области 0.7–0.9 эВ обнаружено наличие нескольких полос поглощения, за которые ответственны H_2O и CO_2 . Учет полос поглощения атмосферы позволил установить наличие одной широкой полосы ФЛ гауссовой формы во всех стеклах системы $\text{Ge}_x\text{Se}_{1-x}$ [23–26]. Один выраженный максимум ФЛ наблюдается и в порошках стеклообразных $\text{Ge}_x\text{Se}_{1-x}$ [27]. Отметим, что при нарушении стехиометрии увеличении концентрации гомополярных связей Se–Se в $\text{Ge}_x\text{Se}_{1-x}$ происходит постепенный переход от структуры пространственно разветвленной, трехкоординированной, характерной для GeSe_2 , к структуре цепочечно-слоистой, двумерной, характерной для Se. Спектры ФЛ стеклообразных GeSe_2 и GeSe_3 представляют собой широкие полосы с энергиями максимумов $E_R = 1.045$ и 1 эВ соответственно при стационарном режиме возбуждения квантами энергии 2.41 эВ. Для примера на рис. 1 приведен спектр ФЛ стеклообразного GeSe_2 .

В системах $(\text{GeSe}_2)_{1-x}\text{Tl}_x$ и $(\text{GeSe}_3)_{1-x}\text{Tl}_x$ ($0 < x \leq 0.1$) таллий не меняет форму спектра халькогенидов германия, новых полос излучения не наблюдается. Рост содержания Тl в стеклах приводит к смещению спектров ФЛ в область меньших энергий, как представлено на рис. 2, и это происходит из-за уменьшения E_g . Сдвиг максимумов спектров ФЛ в диапазоне концентраций $0 < x \leq 0.1$ в системе $(\text{GeSe}_2)_{1-x}\text{Tl}_x$ составляет 0.06 эВ, а в $(\text{GeSe}_3)_{1-x}\text{Tl}_x$ — 0.04 эВ. Полуширина спектра ФЛ GeSe_2 , соответствующую

шая 0.31 эВ, увеличивается до 0.33 эВ в $(\text{GeSe}_2)_{1-x}\text{Te}_x$ ($x = 0.1$), а в $(\text{GeSe}_3)_{1-x}\text{Te}_x$ от 0.37 до 0.4 эВ. Слабое влияние Тl на форму спектра ФЛ можно объяснить, если считать, что Тl соединяется с оборванной связью, при этом происходит начальное образование тройного соединения, уменьшается концентрация собственных дефектов с отрицательной корреляционной энергией, но они не уничтожаются полностью.

Наличие широкой полосы излучения, положение максимумов ФЛ, большой сдвиг Стокса, который соответствует приблизительно половине E_g , являются свидетельствами сильного электрон-фононного взаимодействия в исследуемых материалах. На рис. 3 приведены результаты исследования зависимости интенсивности ФЛ I_{PL} от содержания Тl, из которых видно, что эти

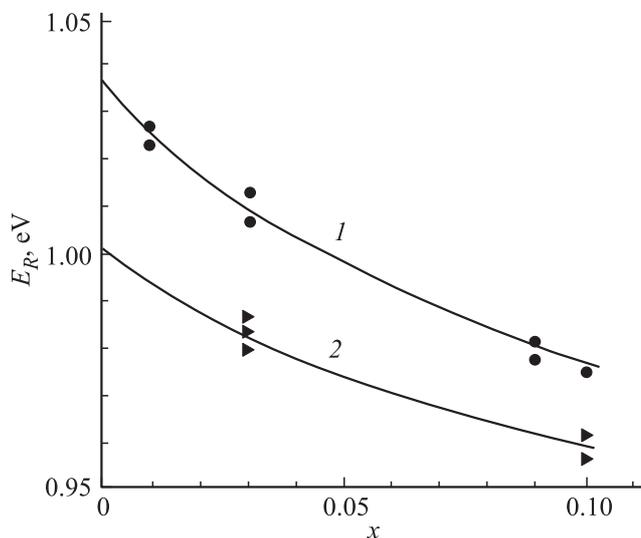


Рис. 2. Изменения положений максимумов спектров ФЛ в $(\text{GeSe}_2)_{1-x}\text{Te}_x$ (1) и $(\text{GeSe}_3)_{1-x}\text{Te}_x$ (2) ($0 \leq x \leq 0.1$).

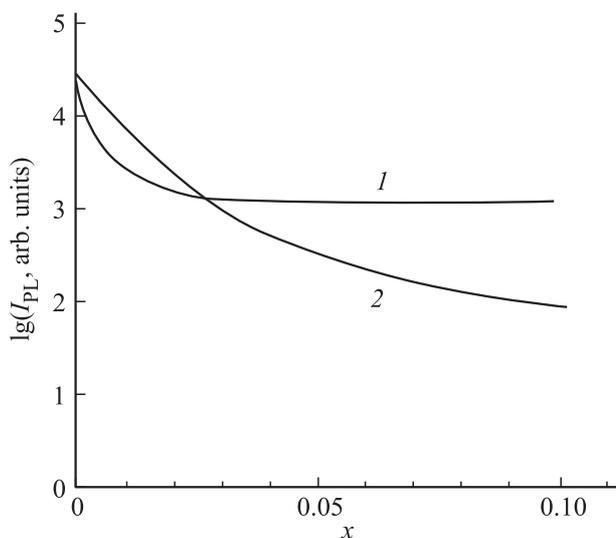


Рис. 3. Зависимость интенсивности ФЛ I_{PL} стекол систем $(\text{GeSe}_2)_{1-x}\text{Te}_x$ (1) и $(\text{GeSe}_3)_{1-x}\text{Te}_x$ (2) от содержания Тl.

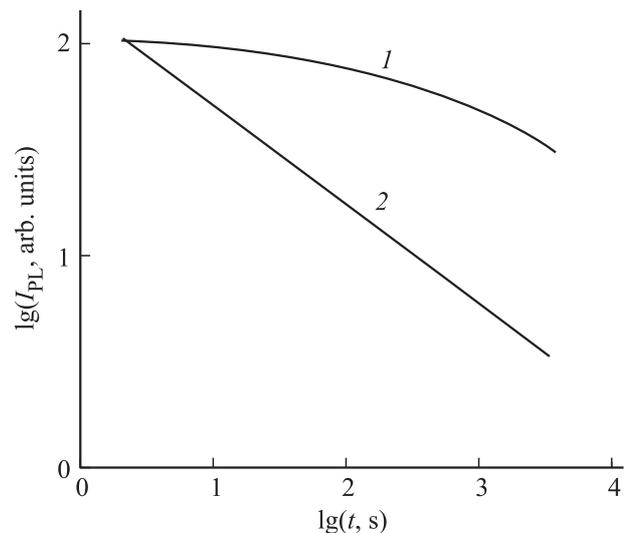


Рис. 4. Кривые усталости ФЛ (изменение интенсивности во времени t) стекол систем $(\text{GeSe}_2)_{1-x}\text{Te}_x$ (1) и $(\text{GeSe}_3)_{1-x}\text{Te}_x$ (2) в двойном логарифмическом масштабе.

зависимости для двух систем различны. В отличие от стекол системы $(\text{GeSe}_3)_{1-x}\text{Te}_x$, интенсивность ФЛ стекол системы $(\text{GeSe}_2)_{1-x}\text{Te}_x$ сильно уменьшается с ростом содержания Тl до $x = 0.03$ в системе (см. рис. 3, кривая 1). В стеклах на основе GeSe_3 атомы Тl занимают пространство в промежутках сетки, образованной из тетраэдрических единиц, и будут иметь сравнительно небольшое влияние на интенсивность ФЛ. Структурная сеть ближе к более жесткой в стеклах на основе GeSe_2 , и, следовательно, атомы Тl могут быть размещены только после разрушения некоторых из тетраэдров. Это разрушение должно сопровождаться сопутствующим снижением интенсивности ФЛ, как наблюдается в эксперименте.

Усталость ФЛ зарегистрирована в максимуме спектра ФЛ. Из рис. 4 видно, что скорость усталости ФЛ стекол на основе GeSe_2 намного меньше по сравнению со стеклами системы $(\text{GeSe}_3)_{1-x}\text{Te}_x$. Отметим, что в отличие от кривой 1, кривая 2 усталости ФЛ стекол системы $(\text{GeSe}_3)_{1-x}\text{Te}_x$ представляет прямую линию. В обеих системах стекла характеризуются одной кривой усталости ФЛ независимо от содержания Тl.

4. Заключение

Введение Тl в стекла стехио- и нестехиометрического состава стеклообразных GeSe_2 , GeSe_3 не создает новых уровней, ответственных за излучение, в запрещенной зоне. Во всех исследованных материалах наблюдается сильное электрон-фононное взаимодействие. Различается влияние Тl на фотолуминесцентные свойства стекол GeSe_2 , GeSe_3 . Различие заключается в кинетике усталости ФЛ, величинах смещения спектров ФЛ в область меньших энергий, интенсивности излучения, полужирине.

Список литературы

- [1] Б.Т. Коломиец, Т.Ф. Назарова. ФТТ, **2**, 21 (1959).
- [2] Б.Т. Коломиец. *Тр. 6-й Междунар. конф. по аморфным и жидким полупроводникам* (Л., 1975) с. 23.
- [3] В.Т. Kolomiets. Phys. Status Solidi, **7**, 359 (1964).
- [4] В.Л. Ванинов, С.К. Новоселов. ФХС, **2** (6), 546 (1976).
- [5] T. Ishikawa, M. Ritao, H. Akao, S. Yamada. Phys. Status Solidi, **57** (1), 373 (1980).
- [6] Т.С. Рыкова, З.У. Борисова. ФХС, **5** (5), 563 (1979).
- [7] Д.И. Блещкан, В.С. Герасименко, И.М. Митровский, Н.В. Полажинец, В.В. Химинец. УФЖ, **29** (7), 1074 (1984).
- [8] В.Т. Kolomiets, T.N. Mamontova, A.A. Babaev. J. Non-Cryst. Sol., **8** (10), 1004 (1972).
- [9] А.А. Бабаев, Т.Н. Мамонтова, Е.И. Теруков. ФХС, **8** (5), 135 (1992).
- [10] А.А. Бабаев, И.К. Камилов, С.Б. Султанов, А.М. Асхабов, Е.И. Теруков. Неорг. матер., **41** (7), 876 (2005).
- [11] А.А. Babaev, I.K. Kamilov, A.M. Askhabov, S.B. Sultanov. J. Optoelectron. Adv. Mater., **5** (5), 1231 (2003).
- [12] В.А. Васильев, Б.Т. Коломиец, Т.Н. Мамонтова, Г.Х. Иванов. Письма ЖЭТФ, **21** (1) 183 (1975).
- [13] Б.Т. Коломиец, Т.Н. Мамонтова, В.А. Васильев. *Тр. 6-й Междунар. конф. по аморфным и жидким полупроводникам* (Л., Наука, 1975) с. 227.
- [14] L. Toth, V.A. Vasilyev, I. Somogyi-Kosa. *Proc. Int. Conf. Amorphous Semicond. 78* (Patdubice, 1978) p. 62.
- [15] В.А. Васильев, Б.Т. Коломиец, Т.Н. Мамонтова, А.А. Бабаев. *Тр. Междунар. конф. „Аморфные полупроводники 78“*. (Пардубице, 1978) с. 484.
- [16] V.A. Vasilyev, M. Koos, I. Somogyi-Kosa. Sol. State Commun., **22** (3), 633 (1977).
- [17] V.A. Vasilyev, M. Koos, I. Somogyi-Kosa. Sol. State Commun., **28**, 613 (1978).
- [18] Б.Т. Коломиец, Т.Н. Мамонтова, В.В. Милов, Л.В. Пивоварова. *Тр. Междунар. конф. „Аморфные полупроводники 78“* (Пардубице, 1978) с. 488.
- [19] V.A. Vasilyev, M. Koos, I. Somogyi-Kosa. Phil. Mag., **39** (4), 333 (1979).
- [20] I. Somogyi-Kosa. *Proc. Int. Conf. „Amorphous Semicond. 82“* (Bucharest, 1982) v. 1, p. 28.
- [21] M. Koos. *Proc. Int. Conf. „Amorphous Semicond. 82“* (Bucharest, 1982) v. 1, p. 31.
- [22] I. Somogyi-Kosa, M. Koos. *Structure and photoluminescence of the a-Ge_xSe_{1-x} system* (Budapest Central Research Inst. for Phys. KFKI, 1982) p. 63.
- [23] А.А. Бабаев. ФТП, **15** (9) 1863 (1981).
- [24] А.А. Бабаев, В.В. Милов. Автометрия, **5**, 102 (1983).
- [25] А.А. Бабаев. Изв. вузов. Физика, **10**, 7 (1981).
- [26] А.А. Бабаев. *Электрические и оптические свойства полупроводников* (Махачкала, Даг. ФАН СССР, 1980) с. 107.
- [27] А.А. Бабаев, В.В. Милов. *Тр. Междунар. конф. „Аморфные полупроводники 82“* (Бухарест, 1982) т. 2, с. 33.

Редактор Л.В. Шаронова

Photoluminescent properties of thallium-containing GeSe_2 and GeSe_3 glass semiconductors

A.A. Babaev

Institute of Physics,
Daghestan Scientific Center,
Russian Academy of Sciences,
367003 Makhachkala, Russia

Abstract Photoluminescent properties of thallium-containing glass semiconductor stoichiometric and non-stoichiometric systems $(\text{GeSe}_2)_{1-x}\text{Tl}_x$ and $(\text{GeSe}_3)_{1-x}\text{Tl}_x$ ($0 \leq x \leq 0.1$) at 77 K are studied. The photoluminescence spectra of Gaussian shape are responsible for their native defects with negative correlation energy. It has been found that growth of x in the systems does not change the shape of the spectrum, generates no new emission bands, shifts spectra to lower energies, reduces intensity of emission, increases band half-width. Kinetics of photoluminescence fatigue is different for both systems and it characterized by one curve, regardless of the content of Tl in the systems.