

Влияние низкой концентрации примеси Au на фотолюминесценцию стехио- и нестехиометрического состава сульфида мышьяка

© А.А. Бабаев[¶], И.К. Камиллов, З.В. Вагабова, С.М. Султанов, А.М. Асхабов,
Е.И. Теруков,* И.Н. Трапезникова*

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

* Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

(Получена 23 декабря 2002 г. Принята к печати 27 декабря 2002 г.)

Впервые исследованы спектры фотолюминесценции и возбуждения стекол стехио- и нестехиометрического составов с примесью Au при $T = 77$ К. Обнаружено расщепление спектра фотолюминесценции в стеклах нестехиометрического состава с малой концентрацией примеси на две полосы, одна из которых обусловлена примесью.

Для решения многих задач физики и техники полупроводников активно используется метод управляемого введения в кристаллические полупроводники примесей, создающих в них глубокие уровни. В частности, работа подавляющего большинства полупроводниковых приборов и устройств основана на использовании специально 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, введенных в стекло через расплав в процессе синтеза, слабо или вовсе не влияют на физические свойства ХСП. Примеси оптически и электрически не активны, т.е. не создают локализованных состояний в запрещенной зоне. 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 [3–6] было показано, что отдельные примеси, например Cu, Ag, приводят к существенным изменениям электропроводности и других характеристик стеклообразных халькогенидов As и Ge. Но 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 нового соединения. Несмотря на то что возрастает количество работ по изучению поведения примесей в ХСП, основные вопросы, связанные с поиском отдельных примесей, эффективно влияющих на физические свойства ХСП, и объяснением аномального поведения большинства других примесей в стеклах, остаются нерешенными. В первую очередь это обусловлено тем обстоятельством, что прямых методов исследования состояния примеси (т.е. структуры примесного центра, его природы, зарядовых состояний и локальной симметрии в матрице стекла) в ХСП существует

немного, а их возможности ограничены. Обнаружение фотолюминесценции (ФЛ) в ХСП и в соответствующих кристаллических аналогах [7] — экспрессного и эффективного метода исследования зонного энергетического спектра — позволило поставить серию исследований, направленных на выявление влияния различных примесей на ФЛ 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 излучательную рекомбинацию при $E \approx E_g/2$ в ХСП, являются собственные дефекты с отрицательной корреляционной энергией. Впервые в исследованных стеклах системы $(\text{GeS}_3)_{100-x}\text{V}_x$ при $x > 0$ обнаружена новая полоса излучения, максимум ФЛ которой соответствует 0.81 эВ, тогда как в стеклах $(\text{As}_2\text{S}_3)_{100-x}\text{V}_x$ новые полосы излучения не наблюдаются [8]. Новая полоса ФЛ в стеклах $(\text{GeS}_3)_{100-x}\text{V}_x$ была подтверждена и в порошкообразных образцах этих же составов [9]. Работы [8,9] были направлены на выявление особенностей влияния примеси V на ФЛ свойства стекол с тетраэдрической и цепочно-слоистой структурой. Отметим, что соответствующими аналогами ХСП являются кристаллы GeS_2 , As_2S_3 , а стеклообразный полупроводник GeS_3 имеет нестехиометрический состав.

Цель настоящей работы заключается в исследовании влияния примеси Au на свойства стехио- и нестехиометрического состава ХСП и выявлении их особенностей. В качестве объектов исследования выбраны стехиометрическая система $(\text{As}_2\text{S}_3)_{100-x}\text{Au}_x$ и нестехиометрическая система $(\text{As}_2\text{S}_5)_{100-x}\text{Au}_x$, где $0.1 > x \geq 0$.

Специально не легированные и легированные Au, V стекла синтезировались методом прямого сплавления соответствующего количества элементарных компонентов As, S с Au чистоты В-5 в вакуумных кварцевых ампулах с применением вибрационного перемешивания расплава. Для предотвращения взрыва ампул процесс синтеза осуществлялся в два этапа. Первый этап: ампулы нагревались в трубчатой печи до температуры 800–850 К со скоростью 0.1–0.2 К/с с последующей

[¶] E-mail: kamilov@datacom.ru

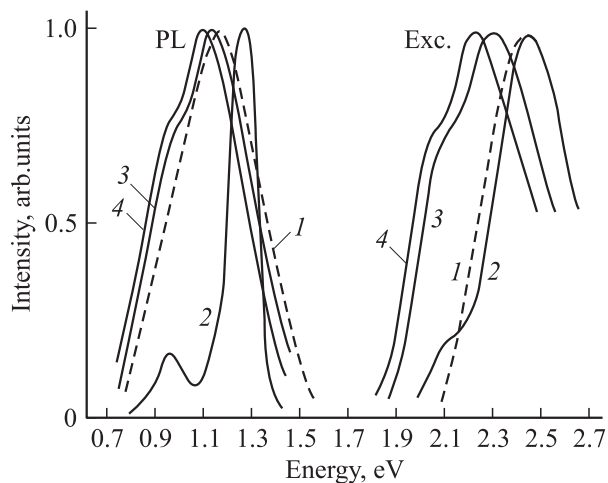


Рис. 1. Спектры фотолюминесценции (PL) и возбуждения фотолюминесценции (Exc) стекол системы $(As_2S_5)_{100-x}Au_x$. x : 1 — 0, 2 — 0.01, 3 — 0.02, 4 — 0.04 при $T = 77$ К.

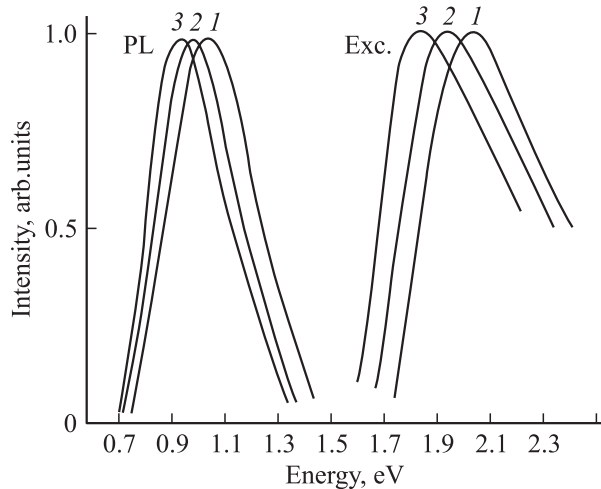


Рис. 2. Спектры фотолюминесценции (PL) и возбуждения фотолюминесценции (Exc) стекол системы $(As_2S_3)_{100-x}Au_x$. x : 1 — 0, 2 — 0.01, 3 — 0.04 при $T = 77$ К.

выдержкой при этой температуре 15–20 ч. Второй этап: температура печи повышалась до температуры плавления высокотемпературного элемента со скоростью 0.05–0.1 К/с и выдерживалась постоянной в течение 20–25 ч. Затем производилась закалка расплава в соленой воде со льдом. Все синтезированные стекла отжигались при 500–530 К на протяжении 25–30 ч для снятия механических напряжений. Атомное содержание Au в сплавах $x = 0, 0.01, 0.02$ и 0.04 .

Критерием стеклообразного состояния материалов служили отсутствие линий на дебаеграммах, диффузный характер рассеяния рентгеновского излучения, отсутствие микровключений и неоднородностей при просмотре полированных поверхностей и сколов образцов на микроскопе Neofot.

Стационарное возбуждение люминесценции осуществлялось светом ксеноновой лампы ДКСЛ мощностью 1000 Вт. Спектры ФЛ и их возбуждение исследовались при $T = 77$ К. С целью исключения возможного искажения спектров излучения за счет самопоглощения излучение регистрировалось с той стороны образца, на которую падал возбуждающий свет. В качестве фотоприемника использовались кремниевые и германиевые фотодиоды. Спектры возбуждения люминесценции (СВЛ) записывались в максимуме спектра ФЛ, а спектры ФЛ — при возбуждении квантами, соответствующими максимуму СВЛ. Ввиду того что в исследуемых стеклах наблюдается „эффект усталости“ ФЛ, приведенные спектры измерялись после установления квазистационарного состояния излучения, т. е. после того, как процессом усталости за время снятия самих спектров можно пренебречь.

Спектр ФЛ специально не легированных стекол представляет собой единственную широкую полосу с максимумом $E_{pl} \approx E_g/2$, ответственную за собственные дефекты с отрицательной корреляционной энергией. В СВЛ наблюдается один максимум, соответствующий значению коэффициента поглощения на экспоненциальном участке края собственного поглощения стекла при $\alpha \approx 10^2$ см⁻¹. Спектры ФЛ и СВЛ нелегированных и легированных стекол приведены на рис. 1 и 2. Увеличение процентного содержания примеси в стекле стехиометрического состава $x > 0$ приводит одновременно к сдвигу максимума основной полосы излучения при $E = E_g/2$ в область меньших энергий и уменьшению интенсивности. Введение малых количеств примеси в нестехиометрический состав приводит к возникновению новой полосы излучения. В стеклах нестехиометрического состава при $x = 0.01$ наблюдается расщепление спектра ФЛ с максимумами $E_{pl1} = 1.26$ эВ, $E_{pl2} = 0.95$ эВ с полуширинами $\delta \approx 0.1$ эВ. Максимумы СВЛ полос излучения E_{pl1} , E_{pl2} соответствуют $E_{ex1} = 2.4$ эВ, $E_{ex2} = 2.1$ эВ соответственно. Отметим, что 1) с увеличением содержания примеси ($x > 0$) максимумы ФЛ и СВЛ основной полосы излучения смещаются в область меньших энергий, 2) максимумы ФЛ и СВЛ E_{pl2} и E_{ex2} не претерпевают существенных изменений, 3) в стеклах, содержание примеси в которых $x > 0.04$, наблюдается одна широкая полоса излучения и возбуждения люминесценции.

Полученные экспериментальные результаты показывают, что примеси в ХСП могут создавать новые состояния в щели подвижности в нестехиометрических составах. Вероятно, что часть Au, введенного в нестехиометрический состав, входит в структурную сетку стекла в качестве примеси, другая часть садится на оборванные связи, образуя новое соединение. Это приводит к расщеплению спектра ФЛ исходного образца с образованием нового уровня излучения, вызванного примесью Au.

Список литературы

- [1] Б.Т. Коломиец, Т.Ф. Назарова. *Физика твердого тела* (М., Наука, 1959) **2**, с. 21.
- [2] Б.Т. Коломиец. *Тр. 6-й Межд. конф. по аморфным и жидким полупроводникам* (Л., 1975) с. 23.
- [3] В.Л. Ванинов, С.К. Новоселов. *ФХС*, **2** (6), 546 (1976).
- [4] T. Ishikawa, M. Ritao, H. Akaо, S. Yamada. *Phys. St. Sol. A*, **57** (2), 373 (1980).
- [5] Т.С. Рыкова, З.У. Борисова. *ФХС*, **5** (5), 563 (1976).
- [6] Д.И. Блецкан, В.С. Герасименко, И.М. Митровский. *УФЖ*, **29** (7), 1074 (1984).
- [7] В.Т. Kolomiets, T.N. Mamontova, A.A. Babaev. *J. Non-Cryst. Sol.*, **8** (10), 1004 (1972).
- [8] А.А. Бабаев, С.П. Вихров. В сб.: *Научные труды. Сер. Плазма в полупроводниках* (Махачкала, Ин-т физики Дагестанского филиала АН СССР, 1984) вып. 3, с. 135.
- [9] А.А. Бабаев. Тез. докл. Межд. конф. „Аморфные полупроводники-84“ (Габрово, 1984) т. 2, с. 144.

Редактор Л.В. Беляков

Influence of low concentration of Au on photoluminescence of both stoichiometric and non-stoichiometric compounds of As_2S_3

A.A. Babaev, I.K. Kamilov, Z.V. Vagabova,
S.M. Sultanov, A.M. Askhabov, E.I. Terukov*,
I.N. Trapeznikova*

Institute of Physics of Dagestan Scientific Center
of Russian Academy of Sciences,
367003 Makhachkala, Russia
* Ioffe Physicotechnical Institute
of Russian Academy of Sciences,
194021 St. Petersburg, Russia

Abstract The photoluminescence spectra and excitation spectra of stoichiometric and non-stoichiometric glasses with Au impurities were investigated at $T = 77$ K for the first time. The splitting of photoluminescence spectra into two bands in non-stoichiometric glasses with low impurity concentration was observed. One of these bands is associated with impurity.