

ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПРОНИЦАЕМОСТЬ СТЕКЛООБРАЗНОГО СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКА SbSI

А.А. БАБАЕВ, С.Н. КАЛЛАЕВ

*Институт Физики Дагестанского Научного Центра РАН
367003, Махачкала, Россия, ул. М. Ярагского, 94*

Исследованы температурные зависимости диэлектрических свойств и фотолюминесценция (ФЛ) стеклообразного полупроводника-SbSI. По данным измерений диэлектрической проницаемости и поляризации обнаружено, что при $T=198\text{K}$ реализуется структурный фазовый переход первого рода в полярное состояние (дипольное стекло). Установлено, что сложный спектр обнаруженной ФЛ в стеклообразном SbSI ответственен за два типа структурных единиц. Наличие широкой полосы излучения, положение максимума ФЛ и большой сдвиг Стокса свидетельствуют о сильном электрон-фононном взаимодействии.

The temperature dependence of dielectric properties and photoluminescence (PL) of glass semiconductor SbSI is studied. According to measurements for the dielectric constant and polarization the first-order structure phase transition into the polar state (dipole glass) is realized at $T=198\text{K}$. A complex spectrum of the found PL in the glass SbSI is responsible for two types of structural units. A wide radiation band, PL maximum location and large Stocks prove the existence of about a strong electron-phonon interaction.

Повышенное внимание к халькогенидным стеклообразным материалам обусловлено спецификой их зонного энергетического спектра и рядом свойств, которые не наблюдаются в соответствующих кристаллических аналогах. Характерной особенностью таких материалов является нарушение дальнего порядка, которое оказывает существенное влияние на динамику атомной структуры и электрические свойства. Одним из представителей такой системы является стеклообразный сульфид сурьмы SbSI. Интерес к соединениям SbSI обусловлен тем, что они обладают одновременно полупроводниковыми и сегнетоэлектрическими свойствами.

Известно, что в полупроводниковых кристаллах SbSI [1,2] при $T_c \approx 295\text{K}$ наблюдается структурный фазовый переход первого рода в сегнетоэлектрическую фазу ($D_{2h}^{16} \rightarrow C_{2v}^9$). Причем небольшие внешние воздействия, примеси, и дефекты существенно влияют на характер и температуру фазового перехода и приводят к ряду новых явлений.

В отличие от кристаллического аналога стеклообразные системы Sb-S-I малоизучены. Поэтому, настоящая работа посвящена исследованию электрических свойств (диэлектрической проницаемости ϵ и поляризации P) и фотолюминесценции стеклообразного SbSI в широкой области температур.

Стекла системы Sb-S-I синтезированы из элементов откаченный до 10^{-4} мм рт ст кварцевых ампулах по следующей методике. В начале ампулы нагревали до 280°C и выдерживали при этой температуре 3 часа. Затем температура поднималась до 700°C при которой образцы выдерживали до 6 часов. Охлаждение до 400°C проводили в режиме выключенной печи с последующей закалкой на воздухе. Признаками стеклообразования служили раковистый излом, оптическая однородность при наблюдении в поляризованном свете под микроскопом и отсутствие линий на дебаеграммах. Область стеклообразования в системе Sb-S-I носит островной характер и находится в области эвтектического взаимодействия квазибинарного разреза $\text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{SbS}_3$. Структурные исследования показали, что в стеклах данной системы реализуются два типа структурных единиц – тригональные $\text{SbS}_{3/2}$ и трехкомпонентные структурные единицы на основе конечного соединения SbSI [3].

Образцы представляли собой прямоугольные пласти-

ны толщиной 0.1 см и площадью $0.4 \times 0.3\text{ см}^2$ на которые наносились электроды из серебряной пасты. Регистрация диэлектрической проницаемости ϵ проводилась на частоте 1 кГц в поле с амплитудой $E=10\text{ В/см}$ с помощью емкостного моста LCR-819, фирмы CW "Intek". Пирозэффект измерялся электрометрическим способом. Измерения проводились в азотном криостате. Скорость изменения температуры 0.1 К/мин.

Фотолюминесценция (ФЛ) исследовалась с помощью монохроматора МДР-23. В качестве источника возбуждения использовалась ксеноновая лампа типа ДКСЛ-1000. Частота возбуждающего света составляла 775 Гц. Приемником излучения служил германиевый фотодиод ФД9-111А. Спектры возбуждения ФЛ записывались с помощью монохроматора УМ-2 на самописце КСП-4. Излучение регистрировалось с поверхности свежих сколов, на которую падал возбуждающий свет.

На рисунке 1 приведены температурные зависимости диэлектрической проницаемости ϵ и спонтанной поляризации P (в нулевом электрическом поле E) в стекле SbSI. Как видно из рисунка, при охлаждении в температурной точке $T_c \approx 198\text{K}$ наблюдается ярко выраженная аномалия диэлектрической проницаемости ϵ и поляризации P , характерные для структурного фазового перехода 1-го рода. Величина температурного гистерезиса составляет приблизительно 12 К. Появление поляризации при температуре T_c свидетельствует о том, что низкотемпературная фаза ($T < T_c$) является полярной, т.е. при T_c осуществляется переход в состояние дипольного стекла.

По характеру поведения (скачок) диэлектрической проницаемости ϵ можно предположить, что в стекле SbSI при 198K реализуется, описанный в [4], некритический фазовый переход, не связанный с потерей термодинамической устойчивости (т.е. без потери устойчивости симметричной высокотемпературной фазы). В частности, такая же аномалия ϵ наблюдалась и в некоторых кристаллах при сегнетоэластическом-сегнетоэлектрическом переходе [4]. Наблюдаемый широкий температурный гистерезис ($\Delta T \sim 12\text{K}$) может быть обусловлен сильной дефектностью стеклообразных материалов.

Известно, что дефекты, примеси и изменение стехиометрического состава кристаллических SbSI существенно перемещают температуру фазового перехода в полярное

состояние в область низких температур [2]. Поэтому, можно предположить, что наблюдаемая аномалия диэлектрической проницаемости и поляризации при $T=198$ К является температурной точкой перехода в сегнетоэлектрическое состояние.

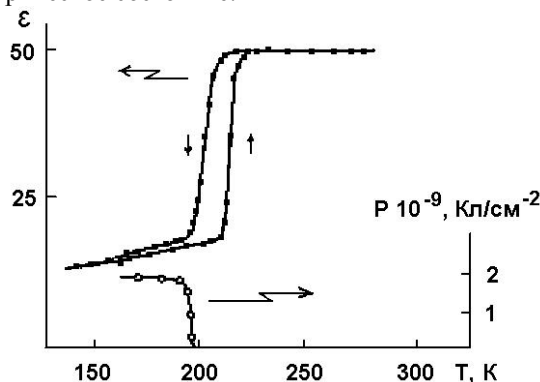


Рис.1. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости ϵ и поляризации P стеклообразного SbSI. Стрелками указаны направления изменения температуры.

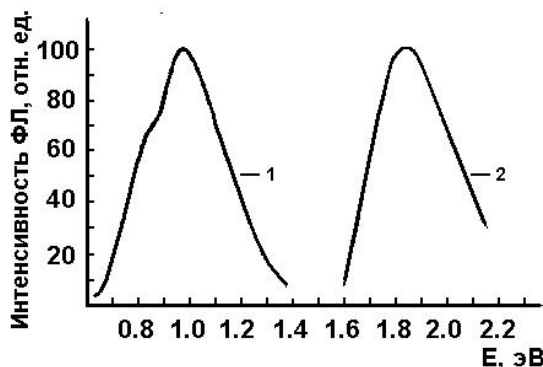


Рис.2. Спектры ФЛ(1) и СВЛ(2) стеклообразного SbSI при 77К.

Следует отметить, что в стеклообразном SbSI по сравнению с его кристаллическим аналогом сильно смещается не только температура фазового перехода в область низких температур (на величину ~ 97 К), но и изменяется (качественно и количественно) характер температурной аномалии диэлектрической проницаемости ϵ . Так в кристаллах SbSI при $T \approx 295$ К наблюдается λ -аномалия ϵ ., а величина ϵ на 2-3 порядка выше, чем в стекле.

Одним из эффективных и информативных методов исследования зонного энергетического спектра и дефектных состояний халькогенидных стеклообразных полупроводников (ХСП) является ФЛ. С целью выявления специфики зонного энергетического спектра и выявления

механизма генерации и рекомбинации стеклообразного полупроводника-сегнетоэлектрика SbSI проведены исследования ФЛ. На рис. 2 приведены спектры ФЛ и его возбуждения при $T=77$ К. Обнаруженная широкая полоса излучения состоит из суперпозиции двух перекрывающихся полос с общей полушириной $\delta=0.4$ эВ и максимумами $E_1=1.0$ эВ и $E_2=0.85$ эВ. Максимум спектра возбуждения люминесценции (СВЛ) соответствует $E_{\text{СВЛ}}=1.82$ эВ, а сдвиг Стокса составляет $C=0.84$ эВ.

Широкая полоса излучения, положение максимума спектра ФЛ $E_{\text{ФЛ}} \approx E_g/2$ (E_g - ширина запрещенной зоны) и большой сдвиг Стокса свидетельствуют о наличии в этом материале сильного электрон-фононного взаимодействия. Отметим, что сильное электрон-фононное взаимодействие может быть связано с реализацией ниже 198К, согласно диэлектрическим исследованиям (см. рис1), полярных состояний (дипольное стекло).

Наличие двух полос излучения показывает, что центры ответственные за излучательную рекомбинацию обусловлены собственными дефектами с отрицательной корреляционной энергии состоящие из двух типов структурных единиц. О наличии двух типов структурных единиц тригональных $\text{SbS}_{3/2}$ и трехкомпонентных на основе соединения SbSI показывают результаты структурных исследований [3]. Отметим, что СВЛ состоит из одной широкой полосы, состоящей из сильно перекрывающихся двух полос, каждая из которых является спектром возбуждения для E_1 и E_2 . Максимум СВЛ расположен в области низких коэффициентов поглощения. О наличии сильно перекрывающихся полос СВЛ свидетельствуют результаты исследования, показывающие, что при низкоэнергетическом и высокоэнергетическом энергиях возбуждения, спектр ФЛ изменяет форму.

Результаты исследования диэлектрических свойств свидетельствуют о том, что в стеклообразном соединении SbSI при $T=198$ К реализуется структурный фазовый переход первого рода в полярное состояние (дипольное стекло). Обнаруженная ФЛ в стеклообразном полупроводнике-сегнетоэлектрике SbSI обусловлена собственными дефектами с отрицательной корреляционной энергией. Сложный спектр ФЛ показывает, что в этом материале существуют два типа структурных единиц. Широкая полоса излучения, положения максимума и большой сдвиг Стокса свидетельствуют о наличии в этом материале сильного электрон-фононного взаимодействия.

Для получения более полной информации о природе структурного фазового перехода, впервые обнаруженного в стекле SbSI, необходимы дальнейшие исследования физических свойств и структуры.

[1]. *Y.Iwata, N.Koyano, I. Shibuja* // J. Phys. Soc. Jap. 1965. V.20. P.875.
 [2]. *В.М.Фридкин, Е.И.Герзанич, И.И. Грошик* Письма в ЖЭТФ. 1966. Т.4. С.201.
 [3]. *В.В.Химинец, Я.П.Куценко, В.П.Пинзеник, М.В.Добош, И.Д. Туряница* // Материалы Между-

народной конференции «Аморфные полупроводники 80». Кишинев. 1980. С.120.
 [4]. Под ред. *Г.А. Смоленского* Физика сегнетоэлектрических явлений. Ленинград: Наука, 1985, с.396

Received: 10.02.2007