



Beynəlxalq Konfrans "Fizika-2005" International Conference "Fizika-2005" Международная Конференция "Fizika-2005"

7 - 9
İyun
June
2005
Июнь

№88
səhifə
page
330-332
стр.

Bakı, Azərbaycan

Baku, Azerbaijan

Баку, Азербайджан

ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ И АНОМАЛЬНАЯ ПРОВОДИМОСТЬ В СТЕКЛООБРАЗНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКАХ $As_2S_3<Au>$, $As_2S_5<Au>$

БАБАЕВ А.А., СУЛТАНОВ С.Б., АСХАБОВ А.М., ХОХЛАЧЕВ П.П.

*Институт физики Дагестанского научного центра Российской академии наук,
Россия, Махачкала, ул. Ярагского, 94*

367003, e-mail: analit@dinet.ru, sult3@dagestan.ru, тел.: (8722)626664

Впервые исследованы спектры фотолюминесценции и их возбуждения стеклообразных полупроводников стехио- и нестехиометрического составов $(As_2S_3)_{100-x}Au_x$, $(As_2S_5)_{100-x}Au_x$ ($0 \leq x \leq 0.04$) при $T=77$ К. Обнаружено расщепление спектра фотолюминесценции в стеклах нестехиометрического состава с малыми добавками золота на две полосы, одна из которой ответственна за золото. Впервые приводятся результаты исследования температурных зависимостей проводимости стекол систем $(As_2S_3)_{100-x}Au_x$ и $(As_2S_5)_{100-x}Au_x$ ($0.04 \geq x \geq 0$). Обнаружены: два излома на температурной зависимости проводимости в составах с малым содержанием золота, аномальное поведение проводимости в области температур $360 \text{ K} > T > 300 \text{ K}$. Развита качественная картина, в которой основная масса примесных атомов, попадая в объем стеклообразного полупроводника, насыщает все свои валентные связи, формируя ряд твердых растворов, что приводит к изменению E_g . Малая же часть примесных атомов, имеющих необычное ближайшее окружение, не насыщает свои валентные связи, в результате чего возникает электрически активный примесный уровень, определяющий проводимость.

Большинство примесей, введенных в стекло через расплав в процессе синтеза, слабо или вовсе не влияют на физические свойства халькогенидных стеклообразных полупроводников (ХСП) [1,2]. Примеси оптически и электрически не активны, т.е. не создают локализованных состояний в запрещенной зоне. В ряде ранних работ, результаты которых просуммированы в обзоре [3], показано, что в стеклообразном состоянии проводимость (σ) становится много меньше, чем в кристалле, не зависит от концентрации примесей и на её температурной зависимости пропадает характерный излом, соответствующий переходу от собственной к примесной проводимости.

Авторами работ [4-7] было показано, что отдельные примеси, например Cu, Ag приводят к существенным изменениям электропроводности и других характеристик стеклообразных халькогенидов As и Ge. Обнаружение фотолюминесценции (ФЛ) в ХСП и в соответствующих кристаллических аналогах [8] 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. Центры ответственные за

излучательную рекомбинацию при $E \approx E_g/2$ в ХСП являются собственные дефекты с отрицательной корреляционной энергией. Впервые в исследованных стеклах системы $(GeS_3)_{100-x}Bi_x$ при $x > 0$ обнаружена новая полоса излучения, максимум ФЛ которой соответствует 0.81 эВ, тогда как в стеклах $(As_2S_3)_{100-x}Bi_x$ новые полосы излучения не наблюдаются [9, 10]. 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, 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 примеси Au малых концентраций на ФЛ свойства и электропроводность стехио- и нестехиометрического состава ХСП и выявление их особенностей. В качестве объектов исследования выбраны стехиометрическая $(As_2S_3)_{100-x}Au_x$ и нестехиометрическая система $(As_2S_5)_{100-x}Au_x$, где $0.1 > x \geq 0$.

Исследования ФЛ изучаемых стекол двух систем

показали, что спектр ФЛ специально не легированных стекол представляет собой единственную широкую полосу с максимумом $E_{\text{фл}} \approx E_g/2$ ответственную за собственные дефекты с отрицательной корреляционной энергией. В СВЛ наблюдается один максимум соответствующий значению коэффициента поглощения на экспоненциальном участке края собственного поглощения стекла $\alpha \approx 10^2 \text{ см}^{-1}$.

Спектры ФЛ и СВЛ нелегированных и легированных стекол приведены на рис.1(а,б). 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, 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 $E_{\text{фл1}} = 1.26 \text{ эВ}$, $E_{\text{фл2}} = 0.95 \text{ эВ}$ с полуширинами $\delta \approx 0.1 \text{ эВ}$. Максимумы СВЛ полос излучения $E_{\text{фл1}}$, $E_{\text{фл2}}$ соответствует $E_{\text{свл1}} = 2.4 \text{ эВ}$, $E_{\text{свл2}} = 2.1 \text{ эВ}$ соответственно. Отметим: 1) с увеличением содержания примеси ($x > 0$) максимумы ФЛ и СВЛ основной полосы излучения смещаются в область меньших энергий, 2) максимумы ФЛ и СВЛ $E_{\text{фл2}}$ и $E_{\text{свл2}}$ не претерпевают существенных изменений, 3) в стеклах $(\text{As}_2\text{S}_5)_{100-x}\text{Au}_x$, ($x > 0.04$) наблюдается одна широкая полоса излучения и возбуждения люминесценции.

На рис.2(а,б), приведены экспериментальные результаты исследования температурных зависимостей проводимости стекол изучаемых систем. Электропроводность As_2S_3 и As_2S_5 описывается выражением $\sigma = \sigma_0 \exp(-E_a/kT)$ с одной энергией активации. У стекол содержащих золота $x = 0.00001 \text{ ат\%}$ и выше появляются изломы и соответственно 2 значения энергии активации. При введении 0.01 ат\% золота в стекло их проводимость повышается на два порядка. Энергия активации электропроводности понижается на 0.3 эВ . С увеличением содержания золота в As_2S_3 температура размягчения уменьшается на 20 К , а в As_2S_5 на 10 К . Отметим, что в нелегированных As_2S_3 , As_2S_5 и легированных золотом содержащим 0.02 ат\% , электропроводность описывается с одной энергией активации. В области температур $360 > T > 300 \text{ К}$ электропроводность заметно растет с повышением температуры, достигает максимума, а потом резко уменьшается до минимальных значений на несколько порядков меньше, чем $10^{-11} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. С дальнейшим ростом температуры $T > 360 \text{ К}$ для легированных стекол проводимость растет с двумя энергиями активации.

Опишем качественно возможную картину возникновения и свойства второго наклона на температурной зависимости проводимости.

В неупорядоченной структуре расстояния между атомами меняются случайным образом. Небольшие флуктуации межатомных расстояний равновероятны для случаев сжатия и растяжения. В то же время из-за сильного нарастания отталкивания между атомами для относительно больших отклонений намного более вероятным является сильное растяжение.

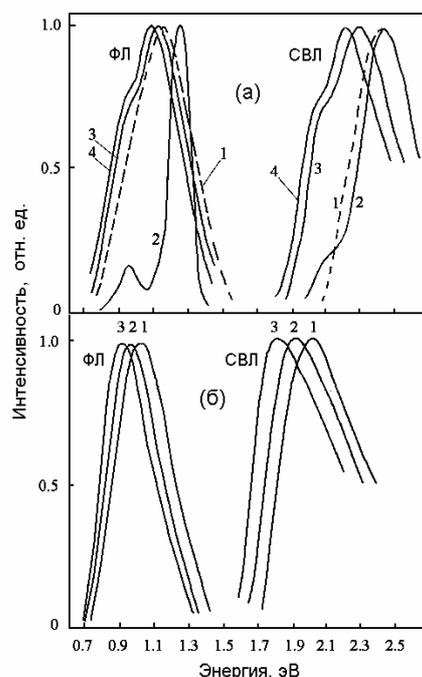


Рис. 1. Спектры ФЛ и СВЛ стекол системы: а) $(\text{As}_2\text{S}_5)_{100-x}\text{Au}_x$: 1- $x=0$; 2- $x=0.01$; 3 - $x=0.02$; 4 - 0.04 ; б) $(\text{As}_2\text{S}_3)_{100-x}\text{Au}_x$: 1- $x=0$; 2- $x=0.01$; 3- $x=0.04$; при $T=77 \text{ К}$. Значения x (ат %).

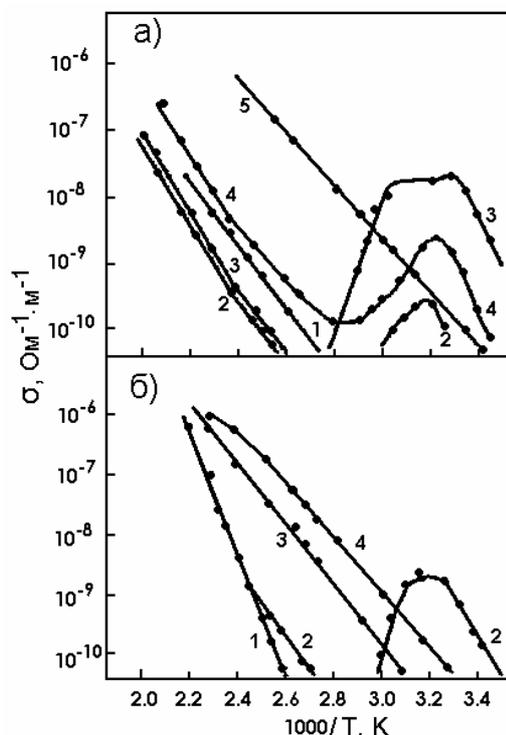


Рис. 2. Температурная зависимость электропроводности на постоянном токе стекол системы: а) $(\text{As}_2\text{S}_3)_{100-x}\text{Au}_x$: 1- 0; 2- 0.00001; 3- 0.0001; 4- 0.01; 5-0.02.; б) $(\text{As}_2\text{S}_5)_{100-x}\text{Au}_x$: 1- 0 и 0.00001; 2- 0.0001; 3- 0.02; 4- 0.04. Значения x (ат %).

Это растяжение обусловлено введением в структурную сетку стекла Au с большим атомным радиусом. Отнесем все изменение плотности вещества в стеклообразном состоянии за счет наличия относительно больших растяжений. Плотность исследуемых объектов с примесью Au будет меньше, чем в исходных составах. Считая, что это различие целиком связано с наличием областей растяжения («микроразрывов»), получаем, что доля общего объема, занятого ими, равна $(\rho_{и}-\rho_{л})/\rho_{и}\approx 0.01$, где $\rho_{и}$, $\rho_{л}$ - плотности исходного и легированного стеклообразных полупроводников. Подобная качественная картина была выдвинута авторами [11] для стеклообразных и соответствующих кристаллических полупроводников. Попадая на край такой «микроразрыва», примесный атом уже не сможет использовать все свои валентные электроны на образование связей, создав электрически активный примесный уровень, так как, по крайней мере, с одной стороны его ближайший сосед будет находиться на расстоянии, большем характерной длины валентной связи. В то же время примесный уровень будет «привязан» к краю той из зон, за счет которой идет уменьшение E_g . Это происходит вследствие того, что как появление уровня, так и уменьшение E_g обусловлены связями атома примеси с атомами матрицы. Только в первом случае играет роль небольшое количество примеси, попавшее в «микроразрыв», а во втором - основная масса примесных атомов, вошедших в объем и насытивших

все свои валентные связи. Предположение о различном типе встраивания примесных атомов при вхождении в ХСП высказывалось авторами [12, 13]. Вероятно, что в легированных стеклах донорно- и акцепторноподобные примеси рождаются парами. Такие пары могут состоять из иона Au^+ (донор) и заряженной оборванной связи D^- , которые находятся на разных краях одной «микроразрыва». Рассматриваемые пары при малых концентрациях примеси ($x=0.00001$ ат.%) не аннигилируют, так как исчезновение «микроразрыва» требует одновременного передвижения большого количества атомов, что вероятно происходит при больших концентрациях примеси. В рассматриваемых случаях основное количество атомов Au, попадая в матрицу стекла, насыщает все свои валентные связи. В результате интенсивность излучения уменьшается. Атомы электрически неактивны и ведут к уменьшению запрещенной зоны, образуя ряд твердых растворов. Небольшое количество примеси, попадая в «микроразрыв», не насыщает всех своих валентных связей. Эта часть примеси электрически и оптически активна, т.е. приводит к появлению излома на температурной зависимости электропроводности, соответствующую переходу от собственной к примесной проводимости, и нового низкоэнергетического спектра ФЛ.

Работа выполнена при поддержке проекта РФФИ № 03-02-17598.

-
- [1]. Коломиец Б.Т., Назарова Т.Ф. // В кн.: Физика твердого тела М., Л.: Наука. 1959. Т. 2. С. 21.
- [2]. Коломиец Б.Т. // Труды 6-й Международной конференции по аморфным и жидким полупроводникам. Л.: 1975. С. 23.
- [3]. Kolomiets V. T. // Physica Status Solidi. 1964.V. 7. P. 359.
- [4]. Ванинов В.Л., Новоселов С.К. // Физика и химия стекла. 1976. Т. 2. № 6. С. 546.
- [5]. Ishikawa T., Ritao M. et al. // Physica status solidi A. 1980. V. 57. № 1. P. 373.
- [6]. Рыкова Т.С., Борисова З.У. // Физика и химия стекла. 1979. Т. 5. № 5. С. 563.
- [7]. Блецкан Д.И., Герасименко В.С., Митровский И.М., Полажинец Н.В., Химинец В.В. // Украинский физический журнал. 1984. Т. 29. № 7. С. 1074.
- [8]. Kolomiets V.T., Mamontova T.N., Babaev A.A. // J. Non-Crystalline Solids. 1972. V. 8. P. 1004.
- [9]. Бабаев А.А., Вихров С.П. // Плазма в полупроводниках. 1984. №3. Сб. науч. трудов. Махачкала. Институт физики Дагестанского филиала АН СССР. С. 135.
- [10]. Бабаев А.А. // Тезисы докладов Международной конференции «Аморфные полупроводники-84». Габрово. 1984. Т. 2. С. 144.
- [11]. Гельмонт Б.Л., Цэндин К.Д. // Физика и техника полупроводников. 1983. Т. 17. С. 1040. Kastner M. // Philosophy Magazine. В. 1978. V. 37. P. 127.
- [12]. Андреев А.А., Лебедев Э.А., Рогачев Н.А., Шпунт В.Х. // Письма ЖТФ. 1981. Т. 7. С. 87.