

# Оптические и фотоэлектрические свойства нелегированных и легированных кадмием и свинцом тонких пленок полупрозрачного сульфида неодима

© З.У. Джабуа, Т.О. Дадиани, А.В. Гигинеишвили, М.Ю. Стаматели, К.Д. Давитадзе, Г.Н. Илуридзе

Грузинский технический университет,  
0175 Тбилиси, Грузия

E-mail: mszgc@access.sanet.ge

(Поступила в Редакцию 3 октября 2005 г.)

Разработана технология приготовления тонких кристаллических пленок  $\text{Nd}_2\text{S}_3$   $\gamma$ -формы методом дискретного вакуумно-термического испарения предварительно синтезированного объемного материала. Проведено легирование полученных пленок Cd и Pb. В области энергий фотонов 0.2–3.0 eV при 300 K измерены спектры отражения и прозрачности. Выполнен частотный анализ коэффициента поглощения, который показал, что  $\gamma$ - $\text{Nd}_2\text{S}_3$  соответствует экспоненциальный край поглощения. Измерены спектральные и температурные зависимости фотопроводимости в областях энергий фотонов 0.2–3.3 eV и температур 115–380 K для пленок  $\gamma$ - $\text{Nd}_2\text{S}_3$ , легированных Cd и Pb. Интерпретация экспериментальных данных проводится в предположении, что основополагающую роль в фотопроводимости играют акцепторные уровни, образованные вакансиями в катионной подрешетке, при их компенсации вводимыми донорами Cd и Pb. Определена энергия ионизации донорного уровня Pb.

PACS: 73.50.Pz, 73.61.Le, 78.40.Fy

## 1. Введение

Полупрозрачные халькогениды редкоземельных элементов (РЗЭ) сочетают уникальные оптические, люминесцентные, электрооптические и магнетооптические, пьезоэлектрические и фотоэлектрические свойства [1–6]. Полупрозрачные сульфиды РЗЭ обладают значительной фотопроводимостью (ФП) и одновременно большим по абсолютной величине пьезоэлектрическим коэффициентом и рассматриваются как перспективные лазерные материалы [7]. Однако не все эти соединения изучены достаточно.

Ранее нами изучены оптические и фотоэлектрические свойства полупрозрачных сульфидов самария, диспрозия и иттербия [6,8–10].

В настоящей работе впервые описана технология приготовления тонких пленок полупрозрачного сульфида неодима. Проведено легирование полученных пленок атомами свинца и кадмия. Измерены спектры отражения и поглощения  $\text{Nd}_2\text{S}_3$ , проанализирована частотная зависимость коэффициента поглощения у края поглощения. На легированных Cd и Pb пленках  $\text{Nd}_2\text{S}_3$  исследованы спектральные и температурные зависимости ФП, проведена интерпретация экспериментальных данных.

## 2. Экспериментальные данные

Тонкие пленки полупрозрачного сульфида неодима толщиной 0.2–2  $\mu\text{m}$  были приготовлены методом дискретного вакуумно-термического испарения предварительно синтезированного объемного материала состава  $\text{Nd}_2\text{S}_3$ . В процессе испарения температура испарителя равнялась  $\sim 2300$  K, температура подложки составляла

1000 K, скорость напыления изменялась в пределах 20–85  $\text{\AA}/\text{s}$ . В качестве подложек использовались пластины прямоугольной формы (15  $\times$  8  $\times$  1 mm) из ситалла, монокристаллического кремния и сапфира. Фазовый состав и кристалличность приготовленных пленок изучались рентгенодифракционным методом. Рентгенодифрактограммы измерялись на установке марки ДРОН-1 при излучении  $\text{CuK}\alpha$  с никелевым фильтром в режиме непрерывной записи со скоростью 0.25 deg/min. Типичная рентгенодифрактограмма приведена на рис. 1. Идентификация рентгенодифрактограмм показала, что при указанных выше технологических режимах образуются хорошо сформированные поликристаллические пленки  $\text{Nd}_2\text{S}_3$  кубической симметрии  $\gamma$ -формы (структурный тип  $\text{Th}_3\text{P}_4$ , пространственная группа  $\text{In}3\text{d}$ ) с параметром решетки  $a = 8.60$   $\text{\AA}$ , который хорошо согласуется

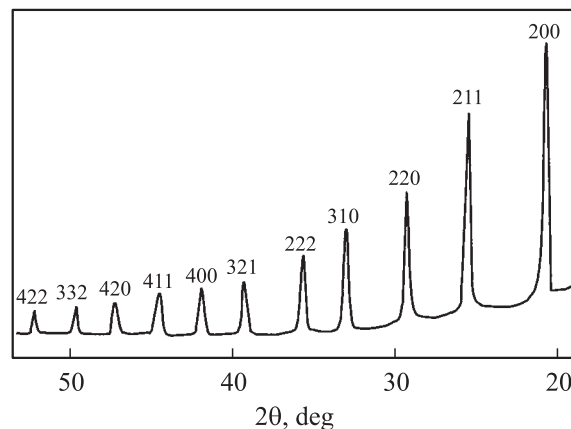


Рис. 1. Рентгенограмма тонкой пленки  $\gamma$ - $\text{Nd}_2\text{S}_3$  (подложка — сапфир, толщина пленки 2  $\mu\text{m}$ ).

с параметром объемного кристалла  $\text{Nd}_2\text{S}_3$   $\gamma$ -формы  $a = 8.527 \text{ \AA}$  [11]. Приготовленные пленки имели темно-желтый цвет. Методом рентгеновского микроанализа установлено, что приготовленные пленки содержат 40.3 at.% Nd и 59.7 at.% S.

Использованные материалы подложки не оказывают заметного влияния на кристалличность и фазовый состав приготовленных пленок. Пленки  $\gamma\text{-Nd}_2\text{S}_3$  на всех подложках характеризуются довольно хорошей устойчивостью на воздухе. Пребывание пленок на воздухе в течение нескольких дней не вызывает появления дополнительных максимумов на рентгенодифрактограммах.

Все приготовленные пленки  $\gamma\text{-Nd}_2\text{S}_3$  обладают высоким электросопротивлением  $\sim 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ , характерным для соединений  $\text{Ln}_2\text{S}_3$ , что указывает на близкий к стехиометрическому состав.

Очень высокое удельное электросопротивление соединений полупроводников РЗЭ стехиометрического состава существенно затрудняет измерение фотоэлектрических свойств. Проведенное впервые в настоящей работе измерение спектральных и температурных зависимостей ФП тонких пленок  $\gamma\text{-Nd}_2\text{S}_3$  стало возможным благодаря их легированию кадмием и свинцом. Легирование кадмием проводилось из газовой фазы, для чего нужно количество Cd и пленку  $\gamma\text{-Nd}_2\text{S}_3$  помещали в кварцевую ампулу, после откачки и запайки которой нагревали до  $\sim 870 \text{ K}$  и осуществляли отжиг в течение 15–140 h. Легирование свинцом проводилось из твердой фазы. На приготовленную пленку  $\gamma\text{-Nd}_2\text{S}_3$  методом вакуумно-термического испарения напыляли слой свинца толщиной 1–5  $\mu\text{m}$  и помещали в кварцевую ампулу, которую заполняли спектрально чистым аргоном, и проводили отжиг при  $\sim 870 \text{ K}$  в течение 15–20 h. После окончания процесса осуществлялся рентгенографический контроль с целью выявления возможной дополнительной фазы. Как показали исследования, при указанных режимах легирования дополнительные фазы не появляются.

После легирования свинцом или кадмием все пленки  $\gamma\text{-Nd}_2\text{S}_3$  обладали хорошо сформированной структурой типа  $\text{Th}_3\text{P}_4$ ,  $n$ -типом проводимости, удельным электросопротивлением  $10^3\text{--}10^4 \Omega \cdot \text{cm}$  на разных образцах при комнатной температуре. Легированные свинцом пленки имели черно-желтый цвет, а легированные кадмием — темно-желтовато-рубиновый цвет.

На тонких пленках  $\gamma\text{-Nd}_2\text{S}_3$ , приготовленных на сапфировой подложке (десять образцов), при комнатной температуре в области энергии фотонов 0.2–3 eV были измерены спектры отражения и прозрачности. Экспериментальная установка и методика измерения описаны в [12].

Измерения ФП в легированных пленках проводились в области энергий фотонов 0.2–3.3 eV при температурах 115–390 K (установка и методика описаны в [13,14]). Численные значения ФП рассчитывались на равное число фотонов, соответствующее интенсивности падающего на пленку излучения  $0.1 \text{ W/cm}^2$ .

### 3. Результаты эксперимента и обсуждение

Аналогично другим полупроводниковым сульфидам РЗЭ ( $\text{Sm}_2\text{S}_3$ ,  $\text{Yb}_2\text{S}_3$ ,  $\text{Dy}_2\text{S}_3$  [15]) пленки  $\gamma\text{-Nd}_2\text{S}_3$  в ИК-области характеризуются очень высокой прозрачностью, а отражение равно  $\sim 20\%$ .

На рис. 2 представлены спектры отражения и прозрачности пленок  $\gamma\text{-Nd}_2\text{S}_3$  в ИК-области при энергиях, гораздо меньших ширины запрещенной зоны, которая для объемного кристалла  $\text{Nd}_2\text{S}_3$  составляет 2.7 eV [11]. Как видно из рисунка, в этой спектральной области все структуры можно приписать интерференционным эффектам. По энергетическим состояниям интерференционных полос был определен коэффициент преломления  $n = 2.58 \pm 0.05$ , при этом до длины волны  $\lambda = 1.5 \cdot 10^{-4} \text{ cm}$  величина  $n$  не зависит от длины волны излучения.

На рис. 3 представлена спектральная зависимость отражения, а на рис. 4 — прозрачности у края фундаментального поглощения. На рис. 5 приведена спектральная

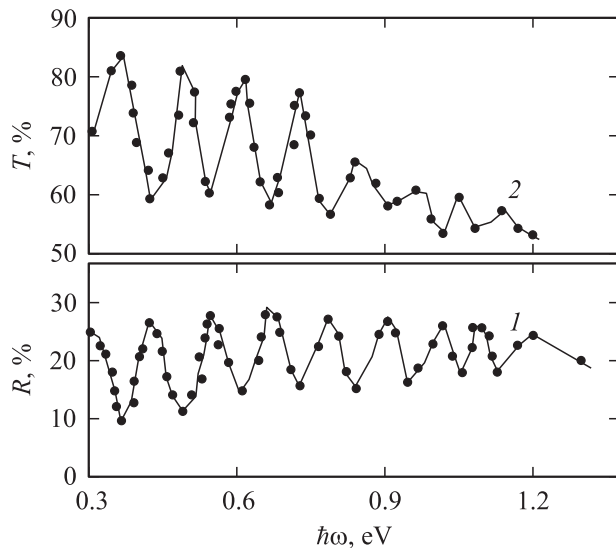


Рис. 2. Спектры отражения (1) и прозрачности (2) тонкой пленки  $\gamma\text{-Nd}_2\text{S}_3$  при  $\hbar\omega \ll \Delta E_{gd}$  (подложка — сапфир, толщина пленки 2  $\mu\text{m}$ ).

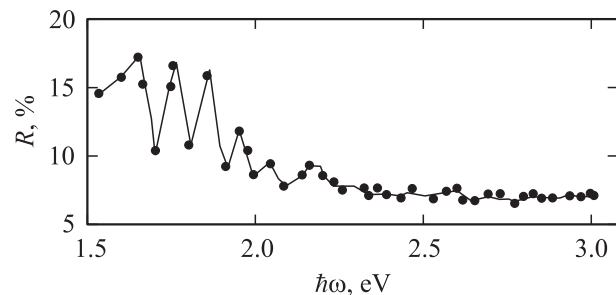
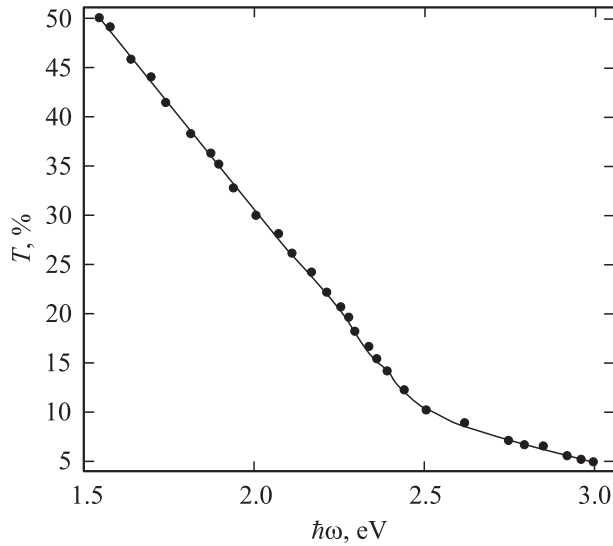
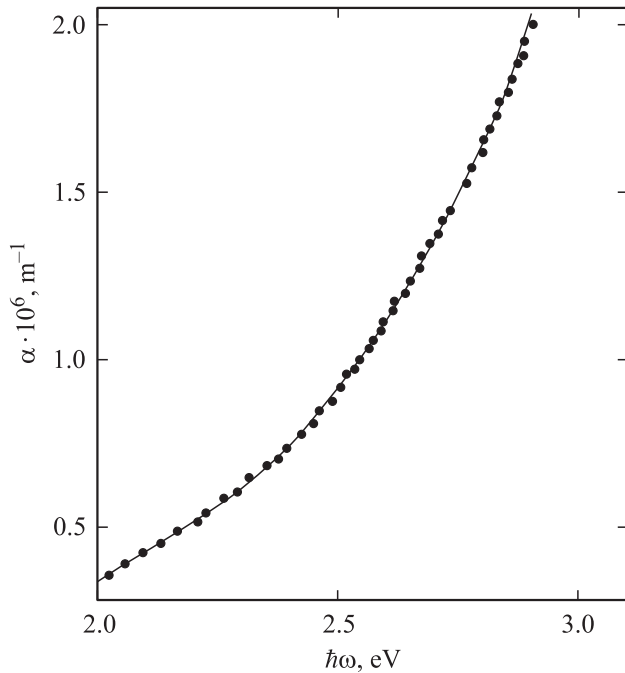


Рис. 3. Спектральная зависимость отражения тонкой пленки  $\gamma\text{-Nd}_2\text{S}_3$  вблизи края поглощения (подложка — сапфир, толщина пленки 2  $\mu\text{m}$ ).



**Рис. 4.** Спектральная зависимость прозрачности тонкой пленки  $\gamma$ -Nd<sub>2</sub>S<sub>3</sub> вблизи края поглощения (подложка — сапфир, толщина пленки 2  $\mu$ m).



**Рис. 5.** Спектральная зависимость коэффициента поглощения тонкой пленки  $\gamma$ -Nd<sub>2</sub>S<sub>3</sub> (подложка — сапфир, толщина пленки 2  $\mu$ m).

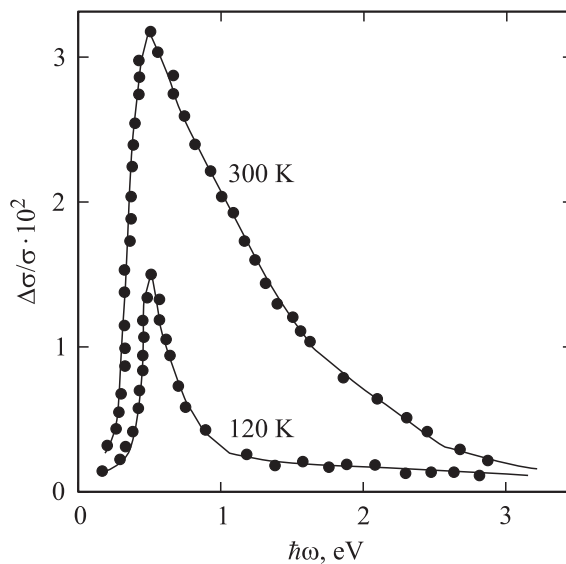
зависимость коэффициента поглощения  $\alpha$ . Как видно, при увеличении энергии фотонов коэффициент поглощения увеличивается довольно монотонно. В области энергии фотонов  $\hbar\omega = 2-3$  eV нами проведен частотный анализ коэффициента поглощения, который показал, что экспериментальные данные не укладываются ни на характерную для прямых разрешенных переходов зависимость  $\alpha\hbar\omega \sim (\hbar\omega - \Delta E_{gd})^{1/2}$ , ни на зависимость для непрямых переходов  $\alpha\hbar\omega \sim (\hbar\omega - \Delta E_{gd})^2$ . Однако

во всем интервале энергий частотная зависимость хорошо описывается формулой  $\alpha = \alpha_0 \exp(r\hbar\omega)$ . Таким образом, можно заключить, что пленкам  $\gamma$ -Nd<sub>2</sub>S<sub>3</sub> соответствует экспоненциальный край поглощения. В этом смысле полученные нами данные хорошо согласуются с результатами исследования как пленок Dy<sub>2</sub>S<sub>3</sub> [15], так и объемных образцов [16]. Экспоненциальный рост коэффициента поглощения также характерен для монокристаллов La<sub>2</sub>S<sub>3</sub> [17].

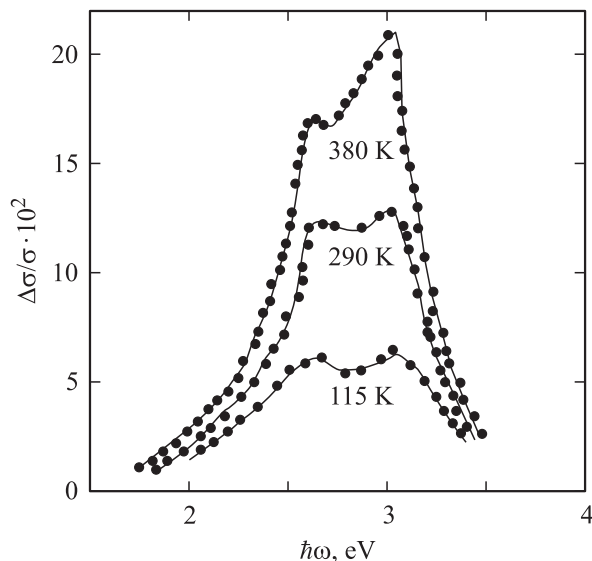
Авторы [16] экспериментальный край поглощения связывают с обнаруженными макронеоднородностями образцов и, таким образом, экспериментальный рост  $\alpha$  приписывают не материалу вообще, а конкретно объектам исследования. Авторы [17] полагают, что обнаруженная спектральная зависимость присуща именно материалу La<sub>2</sub>S<sub>3</sub> из-за его квазиаморфности, связанной с высокой концентрацией катионных вакансий. Авторы [15], основываясь на данных рентгенофрактометрических и электронографических исследований пленок Dy<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, склоняются ко второй интерпретации. Мы считаем, что, как и в случае пленок Dy<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, экспоненциальный край поглощения пленок  $\gamma$ -Nd<sub>2</sub>S<sub>3</sub> свидетельствует о влиянии высокой концентрации вакансий.

Как известно, при экспоненциальном крае поглощения определение ширины запрещенной зоны возможно лишь при известном законе изменения коэффициента поглощения выше экспоненциального участка [17]. Поскольку до 2.9 eV коэффициенты поглощения подчиняются экспоненциальной зависимости, результаты данного исследования позволяют лишь сделать вывод, что в  $\gamma$ -Nd<sub>2</sub>S<sub>3</sub> ширина запрещенной зоны меньше 2.9 eV.

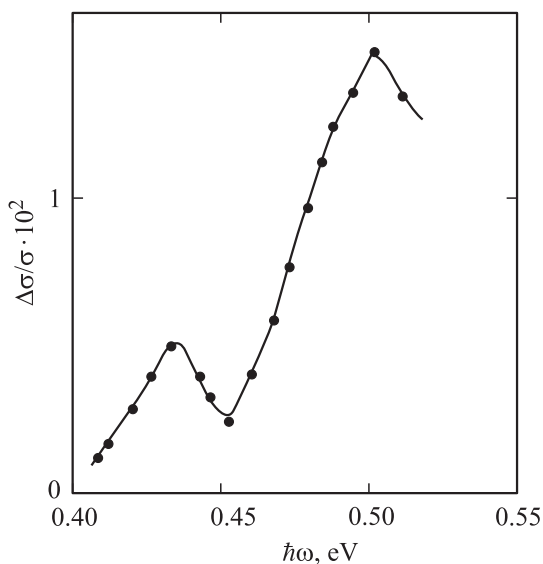
На рис. 6 представлены спектры ФП, полученные при различных температурах для пленок  $\gamma$ -Nd<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, легированных свинцом. На рис. 7 приведены спектры ФП пленки  $\gamma$ -Nd<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, легированной кадмием.



**Рис. 6.** Спектральная зависимость фотопроводимости при различных температурах в пленке  $\gamma$ -Nd<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, легированной Pb.



**Рис. 7.** Спектральная зависимость фотопроводимости при различных температурах в пленке  $\gamma$ -Nd<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, легированной Cd.



**Рис. 8.** Тонкая структура в спектре фотопроводимости пленки  $\gamma$ -Nd<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, легированной Pb, при 115 K.

Обилие структур в спектре, их энергетическое положение и довольно высокая фоточувствительность в широкой области спектра позволяют полагать, что в пленках  $\gamma$ -Nd<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, легированных Pb и Cd, как и в пленках Sm<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, легированных Pb и Cd [6], а также в пленках Dy<sub>2</sub>S<sub>3</sub> и Yb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, легированных Cd [10], вклад в фотопроцессы вносят как оптические переходы электронов с локальных уровней, так и межзонные переходы.

Известно, что в диэлектрических материалах, которые не проявляют фотоактивности, значительной фоточувствительности можно добиться созданием в них скомпенсированных акцепторных состояний [18]. Как отмечалось выше, введенные в пленки  $\gamma$ -Nd<sub>2</sub>S<sub>3</sub> примеси

свинца и кадмия создают электронную проводимость. Несмотря на это, появление высокой фоточувствительности в легированных пленках  $\gamma$ -Nd<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, вероятно, можно приписать наличию скомпенсированных акцепторных уровней. Наличие же глубоких акцепторных уровней, по-видимому, связано с существованием вакансий в катионной подрешетке. Известно, что в соединениях типа Ln<sub>2</sub>S<sub>3</sub> каждый девятый узел в катионной подрешетке вакансионный [11].

Таким образом, анализ приведенных спектральных зависимостей позволяет считать, что до введения примесей в  $\gamma$ -Nd<sub>2</sub>S<sub>3</sub> в запрещенной зоне существует глубокий акцепторный уровень, а фоточувствительность определяется введением донорных примесей свинца и кадмия, которые сами являются одним из источников фотоносителей и одновременно влияют на роль в фотопроцессах существующего акцепторного состояния.

Как видно из рис. 6, в пленках  $\gamma$ -Nd<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, легированных свинцом, при всех температурах на кривых спектральной зависимости ФП наблюдается максимум с энергией  $\sim 0.490$  eV, которая, вероятно, соответствует энергии основного состояния донора свинца. Кроме того, при 115 K и  $h\omega = 0.430$  eV, как это видно из рис. 8, проявляется менее выраженный максимум. Если аналогично случаю примеси свинца в Sm<sub>2</sub>S<sub>3</sub> [6] допустить, что пик при 0.430 eV связан с активностью донорной примеси свинца, можно предположить, что энергетический интервал между основным и первым возбужденным состоянием свинца в пленках  $\gamma$ -Nd<sub>2</sub>S<sub>3</sub> составляет 0.060 eV.

Спектральные зависимости ФП пленок  $\gamma$ -Nd<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, легированных Cd, существенно отличаются от аналогичных данных для пленок  $\gamma$ -Nd<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, легированных Pb, что, вероятно, связано с тем, что Cd создает мелкий донорный уровень. Об этом свидетельствует тот факт, что какой-либо структуры в длинноволновой области спектра не удалось обнаружить вплоть до 0.2 eV. Можно предположить, что соответствующий максимум лежит в глубокой ИК-области и основная роль Cd в ФП сводится к компенсации акцепторных центров и тем самым к увеличению времени жизни фотоносителей и росту фоточувствительности в собственной области спектра [6].

Наличие двух максимумов ФП с энергиями 2.65 и 3.10 eV аналогично случаю пленки Dy<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, легированной Cd [10], видимо, свидетельствует о сложном строении зон вблизи экстремумов, а не о наличии локализованных уровней, участвующих в фотопроцессах. Детальная идентификация спектров ФП затруднена из-за отсутствия достоверной картины зонной структуры полупроводников РЗЭ.

При фиксированной длине волны падающего на образец излучения изучалось также влияние температуры на величину ФП как в примесной, так и в собственной области спектра. Для всех исследованных пленок имела место обычная, близкая к экспоненциальной зависимость фоточувствительности от температуры.

## 4. Заключение

Впервые разработана технология приготовления тонких кристаллических пленок полуторного сульфида неодима  $\gamma$ -формы (параметр решетки  $a=8.60 \text{ \AA}$ ). Проведено легирование приготовленных пленок кадмием и свинцом. На основе измеренных спектров отражения и прозрачности проведен частотный анализ коэффициентов поглощения. Установлено, что пленкам  $\gamma\text{-Nd}_2\text{S}_3$  соответствует экспоненциальный край поглощения. Исследованы спектральные зависимости ФП в областях энергий фотонов 0.2–3.3 eV и температур 115–380 K для пленок  $\gamma\text{-Nd}_2\text{S}_3$ , легированных Cd и Pb. Сделано предположение, что в фоточувствительности основную роль играют акцепторные уровни, связанные с вакансиями в катионной подрешетке, которые компенсируются донорными уровнями примеси Cd и Pb.

Авторы благодарят сотрудницу РГХТУ И.Г. Орлову за предоставление объемных кристаллов полуторного сульфида неодима.

## Список литературы

- [1] J.R. Henderson, M. Muramoto. J. Chem. Phys. **52**, 2311 (1970).
- [2] R. Suryanarayanan. Phys. Stat. Sol. (b) **85**, 9 (1978).
- [3] S.M.A. Tacher, A. Braun, J.L. Schwartz, J.B. Gruber. J. Less-Comm. Met. **111**, 361 (1985).
- [4] M. Gasgnier. Phys. Stat. Sol. (a) **114**, 11 (1989).
- [5] G. Babonas, R. Dagys, G. Pukinstas. Phys. Stat. Sol. (b) **153**, 741 (1989).
- [6] Л.Н. Глурджидзе, Д.Г. Гзиришвили, С.Н. Кошоридзе, З.У. Джабуа, В.В. Санадзе. ФТТ **24**, 5, 1403 (1982).
- [7] Н.А. Смирнов. ЖВХО XXXVI, 6, 2 (1981).
- [8] Л.Н. Глурджидзе, Т.Д. Кехайов, Т.Л. Бжалава, З.У. Джабуа, В.В. Санадзе. ФТТ **21**, 11, 3496 (1979).
- [9] Л.Н. Глурджидзе, А.В. Гигинеишвили, Т.Л. Бжалава, В.В. Санадзе. ФТТ **24**, 6, 1844 (1982).
- [10] Л.Н. Глурджидзе, Д.Г. Гзиришвили, З.У. Джабуа, В.В. Санадзе. ФТТ **25**, 3, 935 (1983).
- [11] Физические свойства халькогенидов редкоземельных элементов. Наука, Л. (1973).
- [12] Л.Н. Глурджидзе, А.В. Гигинеишвили, Т.Л. Бжалава, З.У. Джабуа, Т.А. Пагава, В.В. Санадзе, В.В. Оскотский. ФТТ **20**, 9, 2726 (1978).
- [13] Л.Н. Глурджидзе, Т.Д. Кехайов, Д.Г. Гзиришвили, Т.Л. Бжалава, В.В. Санадзе. ФТТ **22**, 3, 660 (1980).
- [14] Л.Н. Глурджидзе, Д.Г. Гзиришвили, Д.М. Цивцивадзе, В.В. Санадзе. Сообщ. АН ГССР **104**, 1, 37 (1981).
- [15] Т.Д. Кехайов. Канд. дис. Тбилиси (1980). С. 162.
- [16] В.П. Жузе, А.А. Камарзин, М.Г. Карин, К.К. Сидоркин, А.Н. Шелых. ФТТ **21**, 11, 3410 (1979).
- [17] В.Л. Константинов, Г.П. Скорняков, А.А. Камарзин, В.В. Соколов. Изв. АН СССР. Неорганические материалы **14**, 843 (1978).
- [18] Р. Бьюб. Фотопроводимость твердых тел. ИЛ, М. (1962).