

Поглощение и фотолюминесценция тройных наноструктурированных стеклообразных полупроводниковых систем Ge–S–Ga(In)

© А.А. Бабаев[†], В.Х. Кудоярова*

Институт физики им. Х.И. Амирханова Дагестанского научного центра Российской академии наук, 367003 Махачкала, Россия

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

(Получена 13 августа 2012 г. Принята к печати 28 августа 2012 г.)

Исследованы спектры фотолюминесценции, спектры возбуждения люминесценции, краевое, инфракрасное поглощение, поглощение стеклообразных полупроводниковых систем Ge–S–Ga(In). Наблюдаемые сдвиги края оптического поглощения, спектра фотолюминесценции (уменьшение полуширины спектра) и спектры возбуждения люминесценции в область меньших энергий при введении Ga или In в бинарные системы Ge–S связаны с тем, что Ga или In имеют тенденцию взаимодействовать скорее с серой, чем с германием. С ростом содержания Ga(In) в системе полоса поглощения, ответственная за колебания связи Ge–S, уменьшается.

1. Введение

Фотоструктурные превращения есть индуцированные светом изменения структуры халькогенидных стеклообразных полупроводников (ХСП). В пользу такого заключения свидетельствуют опыты по растворению ХСП как в органических растворителях аминного ряда, так и в некоторых неорганических растворителях. Облученные и необлученные участки пленок растворяются с разной скоростью [1,2]. В зависимости от растворителя, облученные и необлученные участки могут растворяться медленно или быстро. Фоторезисты основаны на различии скоростей растворения облученных и необлученных участков многих ХСП. Они отличаются чувствительностью к длинноволновому, например к красному, излучению и потенциально высоким разрешением, что позволяет ставить вопрос о развитии голографической фотолитографии. Возможность применения ХСП в фотолитографии привела к изучению таких систем, как Ge–S–Ga(In) в которых был обнаружен отрицательный эффект селективного растворения [3].

Введение третьего компонента Ga(In) в бинарные системы Ge–S позволяет расширить диапазон физико-химических свойств и обогатить комплекс свойств, присущих исходным бинарным системам [4–6]. Возможность практического использования вызвала необходимость исследования оптических свойств систем Ge–S–Ga(In) с целью объяснения наблюдаемых явлений и изменений, происходящих в структуре изучаемых материалов.

Поэтому было продолжено исследование составов, синтезированных вдоль диагоналей Ge_{1.5}–Ga(In), GeS₂–Ga(In) и GeS₃–Ga(In), методами инфракрасной (ИК) спектроскопии, фотолюминесценции (ФЛ) и края оптического поглощения [7].

2. Методика эксперимента

Для ИК спектроскопии использовались объемные образцы, синтез которых проводился путем сплавления компонент (чистоты 99.999) в вакуумированных и отпаянных кварцевых ампулах при вибрационном перемешивании. Температурный режим синтеза определялся экспериментально в зависимости от состава.

Для идентификации фаз ХСП и определения границ стеклообразования проводились рентгеноструктурный, микроструктурный, электронномикроскопический и дифференциально-термический анализы, которые показали гомогенность полученных ХСП. ИК спектры поглощения исследовались при комнатной температуре в диапазоне длин волн от 2.0 до 25 мкм. Толщина исследуемых образцов составляла 1.5–2.0 мм. Край оптического поглощения исследовался на пленках, полученных путем термического испарения в вакууме ($\geq 10^{-5}$ Торр) на кварцевую подложку при $T_s = 40^\circ\text{C}$ из синтезированных объемных образцов того же состава. Толщина пленок составляла 0.5–1 мкм. Оптическая ширина запрещенной зоны определялась путем экстраполяции зависимости $\alpha h\nu^{1/2} = f(E)$ до пересечения с осью абсцисс. Спектры возбуждения люминесценции (СВЛ) записывались, используя в качестве источника возбуждения ксеноновую лампу ДКСЛ-1000 М, с помощью фододиода ФД-9 при частоте возбуждающего света 75 Гц.

3. Экспериментальная часть

Исследование края оптического поглощения систем Ge–S с Ga(In) показало, что введение Ga(In) приводит к смещению края оптического поглощения в область меньших энергий по сравнению с исходными составами GeS_{1.5}, GeS₂, GeS₃. На рис. 1 представлены зависимости $\alpha h\nu^{1/2}$ от энергии квантов для различных систем, приведенных в таблице, при комнатной температуре.

[†] E-mail: babaev-arif@mail.ru

№ п.п.	Состав, ат%	E_g (эВ)	E_{fl} (эВ)	δ (эВ)	W_s (эВ)
1	Ge ₄₀ S ₆₀	2.3	1.1	0.43	1.0
2	Ge ₃₉ S ₅₉ Ga ₂	2.20	1.05	0.41	0.91
3	Ge ₃₆ S ₅₄ Ga ₁₀	1.97	1.0	0.39	0.74
4	Ge ₃₉ S ₅₉ I ₂	2.08	1.0	0.38	0.75
5	Ge ₃₇ S ₅₇ I ₇	1.78	0.95	0.38	0.77
6	Ge ₃₃ S ₆₇	3.00	1.3	0.48	1.23
7	Ge ₃₁ S ₆₄ Ga ₅	2.44	1.12	0.45	1.20
8	Ge ₃₀ S ₆₀ Ga ₁₀	2.00	1.0	0.43	0.84

Следует отметить, что введение Ga(In) в исходные бинарные системы GeS_{1.5} и GeS₂ дает возможность получить широкий набор составов с оптической шириной запрещенной зоны от 3.0 до 1.8 эВ, что позволяет осуществить запись информации облучением светом в широком диапазоне длин волн.

ИК спектры изучаемых составов при комнатной температуре (рис. 2) оказались характерными для ХСП материалами, прозрачными в области от 2 до 12 мкм. Введение Ga или In в ХСП не приводит к появлению дополнительных полос поглощения. Наиболее существенно сказывается влияние введения третьего компонента на полосу поглощения в области 13.02–13.2 мкм. Существование этой полосы является следствием поглощения, обусловленного колебаниями связи Ge–S. При увеличении содержания Ga или In эта полоса уменьшается. В системе Ge–S оптическая ширина запрещенной зоны E_g уменьшается при увеличении содержания германиевой компоненты. Для стехиометрического соединения, состоящего полностью из GeS₄-тетраэдров, ширина запрещенной зоны $E_g \approx 3.0$ эВ, тогда как для богатых германием бинарных стекол, состоящих из других тетраэдров: GeS₃Ge, GeS₂Ge₂ и GeSGe₃, E_g изменяется от 1.89 до 1.08 соответственно.

Введение Ga или In в систему Ge–S может вызвать композиционный сдвиг в область, богатую германием, вследствие того, что Ga или In имеют тенденцию взаимодействовать в ХСП скорее с серой, чем с германием.

В таблице приведены составы исследованных образцов, ширины запрещенной зоны (E_g) при $T = 300$ К, положение максимума ФЛ (E_{fl}), полуширина спектра ФЛ (δ), сдвиг Стокса (W_s). Отметим, что впервые приводятся результаты исследования ФЛ Ga-содержащих халькогенидов германия. На рис. 3 приведены результаты исследования ФЛ и СВЛ монолитов: 1 — Ge₄₀S₆₀, 2 — Ge₃₉S₅₉Ga₂, 3 — Ge₃₆S₅₄Ga₁₀ при $T = 77$ К. Спектры ФЛ представляют собой широкие полосы с максимумом, расположенным приблизительно в середине E_g . Максимум СВЛ соответствует низким коэффициентам поглощения $10-10^2$ см⁻¹, поэтому в соответствующих пленках ХСП ФЛ не наблюдается либо интенсивность излучения очень мала. Сдвиг Стокса соответствует приблизительно половине E_g . Наличие широкой полосы излучения, положение максимума ФЛ, большой сдвиг

Стокса являются свидетельством сильного электрон-фононного взаимодействия в исследуемых материалах. Центрами, ответственными за ФЛ, являются собственные дефекты с отрицательной корреляционной энергией. Наблюдаемые сдвиги спектра ФЛ и СВЛ в область низких энергий, уменьшение интенсивности излучения,

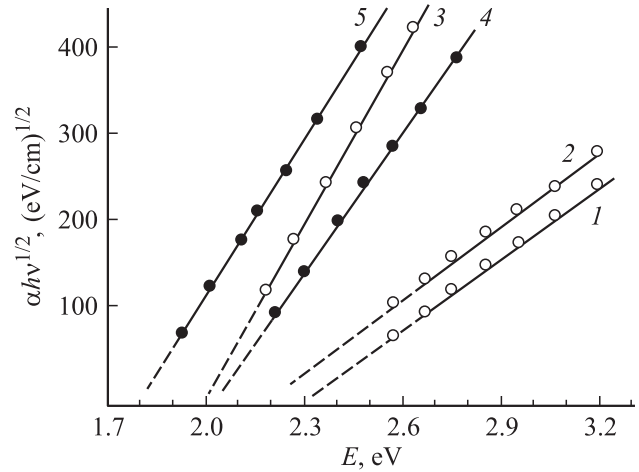


Рис. 1. Край оптического поглощения для составов, приведенных в таблице.

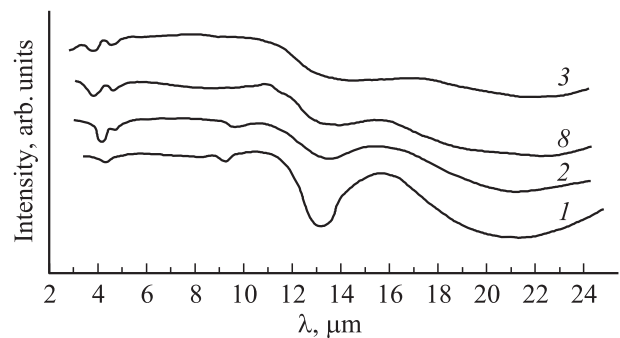


Рис. 2. ИК спектры ХСП составов, приведенных в таблице.

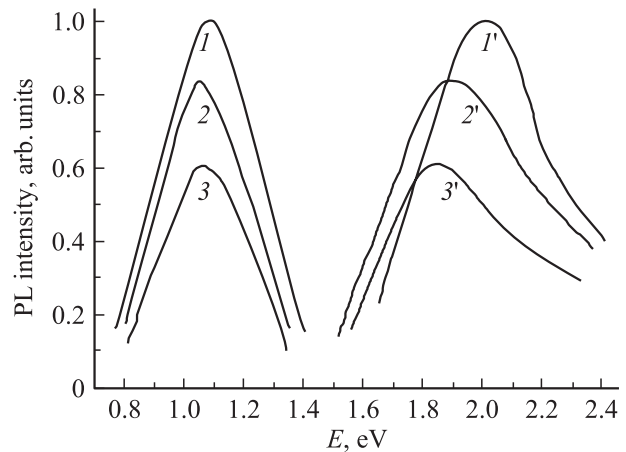


Рис. 3. Спектры ФЛ и СВЛ при $T = 77$ К: 1, 1' — Ge₄₀S₆₀; 2, 2' — Ge₃₉S₅₉Ga₂; 3, 3' — Ge₃₆S₅₄Ga₁₀ соответственно.

полуширины спектра ФЛ, уменьшение интенсивности ФЛ при введении Ga или In в бинарные системы связаны с композиционным сдвигом в область составов, богатых германием, и образованием тройного соединения.

4. Заключение

Установленные изменения оптических свойств в зависимости от состава могут быть использованы в целях управления синтезом материалов систем Ge–S–Ga(In), а также параметрами фоторезисторов, изготовленных на их основе.

Список литературы

- [1] S.B. Gurevich, N.N. Ilyashenko, B.T. Kolomits, V.M. Lyubin, V.P. Shilo. *Phys. Status Solidi A*, **26**, 127 (1974).
- [2] В.М. Любин. *Тр. VI Междунар. конф. по аморфным и жидким полупроводникам*, под ред. Б.Т. Коломийца (Л., Наука. Ленингр. отд-ние, 1976) с. 415.
- [3] Z.G. Ivanova, E. Vateva. *Thin Sol. Films*, **120**, 75 (1984).
- [4] Z. Buchova, Mladenova, Z.G. Ivanova. *J. Non-Cryst. Sol.*, **30**, 147 (1978).
- [5] V.Ch. Kudoyarova, Z.G. Ivanova. *Thin Sol. Films*, **196**, 171 (1991).
- [6] В.Х. Кудоярова, З.Г. Иванова. *Матер. Междунар. конф. „Некристаллические полупроводники 89“* (Ужгород, 1989) т. 2, с. 116.
- [7] А.А. Бабаев, В.Х. Кудоярова. *Тез. докл. Всес. конф. „Тройные полупроводники“* (Кишинев, 1989) с. 48.

Редактор Т.А. Полянская

Absorption and photoluminescence of triple nanostructured glass-like semiconducting systems Ge–S–Ga(In)

A.A. Babaev, V.Kh. Kudoyarova*

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

* Ioffe Physicotechnical Institute,
Russian Academy of Sciences,
194021 St. Petersburg, Russia

Abstract The photoluminescence spectra, the spectra of luminescence excitation, edge absorption, infrared absorption of glass-like semiconducting systems Ge–S–Ga(In) were studied. Observed shifts of optical absorption edge, photoluminescence spectrum, and the spectrum of photoluminescence towards the region of low energies at Ge and In introduction into the binary systems Ge–S were connected with the fact that Ga and In interact with sulfur better than with germanium. When increasing the concentration of Ga(In) in the system, the infrared absorption band, caused by Ge–S coupling fluctuations, decreased.