

Некоторые аспекты подбора примесей, улучшающих фотоэлектрические характеристики халькогенидных стеклообразных полупроводников

© И.И. Бурдян, В.В. Косюк[¶], Р.А. Пынзарь

Приднестровский государственный университет им. Т.Г. Шевченко,
3300 Тирасполь, Молдова

(Получена 28 ноября 2006 г. Принята к печати 18 июня 2007 г.)

Рассматривается влияние малых концентраций легирующих примесей двух групп — Sn, Pb, Dy, Ho, Y и In, Cs, Al — на фотоэлектрические свойства As_2Se_3 и $(As_2S_3)_{0.3}(As_2Se_3)_{0.7}$. Исследование спектральных распределений фотопроводимости и оптического поглощения показало отчетливое увеличение фотопроводимости при уровне легирования элементами первой группы до 0.015 ат%. Элементы второй группы примесей никаких заметных действий не производили. Действие элементов первой группы объясняется замещением вакантных мест, образованных отсутствием легколетучих атомов Se и S, небольшими концентрациями атомов примеси. Наблюдаемый эффект связан со способностью замещающих атомов сохранять ковалентную связь, с малым расхождением в размерах атомов и коэффициентов электронного сродства по отношению к S и Se. Атомы второй группы примесей этими признаками не обладают.

PACS: 61.43.Fs, 68.55.Ln, 71.55.Jv, 72.40.+w, 72.80.Ng

1. Введение

Легирование халькогенидных стеклообразных полупроводников (ХСП) заслуживает большого внимания как с теоретической, так и практической точки зрения. Не случайно за короткое время наблюдается большой успех в области их практического применения и теории исследования [1,2]. В этом направлении заслуживают внимание и работы, связанные с легированием ХСП атомами редкоземельных элементов [3,4].

В данной работе мы обратились к исследованию ХСП, легированных малыми дозами (до 0.030 ат%) редкоземельных металлов. В постановке исследования мы предполагали ликвидировать дефекты, обусловленные отсутствием атомов легколетучих элементов серы (S) и селена (Se), за счет заполнения вакансий атомами примесей и определить по химическим свойствам взаимодействующих атомов некоторые критерии легирования, позволяющего улучшить фотоэлектрические характеристики.

В качестве основного вещества были выбраны оптимально качественные по фотопроводимости составы ХСП As_2Se_3 и $(As_2S_3)_{0.3}(As_2Se_3)_{0.7}$. Примесями являлись атомы двух групп элементов — Sn, Pb, Dy, Ho, Y и In, Cs, Al, взятые в количестве до 0.030 ат%.

Технологическая подготовка веществ к измерению заключалась в изготовлении массивных слитков совместно с примесями и получение из них тонких пленок (0.7 мкм) методом термического напыления [5,6].

Измерительные исследования заключались в регистрации спектрального распределения фотопроводимости и оптического поглощения в области длин волн 400–750 нм.

2. Методика исследований и экспериментальные результаты

Методика исследований базировалась на использовании следующих оптических и электронно-измерительных приборов: спектрофотометра SPECORD M-40, термометра Е6-14, источника напряжения Б5-50. В начале исследований проводились измерения на образцах из массивных слитков. На основании исследований относительной величины фотопроводимости $\beta = [(R_d - R_l)/R_d]$

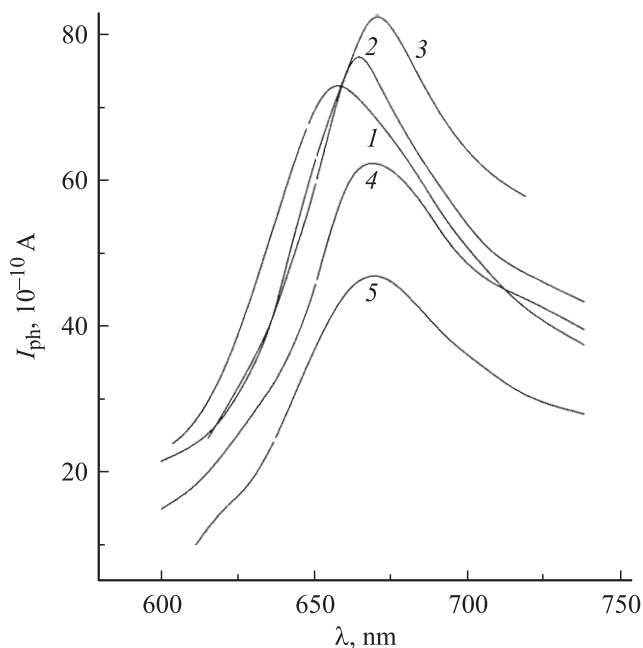


Рис. 1. Спектральное распределение фототока в As_2Se_3 при 300 К в зависимости от концентрации Y, ат%: 1 — 0, 2 — 0.010, 3 — 0.015, 4 — 0.020, 5 — 0.030.

[¶] E-mail: vcosiuc@mail.ru

Параметры примесных атомов

Примесь	Число валентных электронов	Ковалентная связь	Атомный радиус r , Å	$\Delta r/r$, %		$\Delta\chi/\chi$, %	
				относительно Se	относительно S	относительно Se	относительно S
Sn	4	Да	1.80	0.11	0.05	0.21	0.27
Pb	4	Да	1.74	0.14	0.08	0.25	0.31
Al	3	Нет	1.43	0.29	0.25	0.38	0.42
In	3	Нет	1.57	0.22	0.17	0.29	0.35
Cs	1	Нет	2.70	0.34	0.45	0.69	0.37
Dy	2	Да	1.77	0.12	0.07	0.25	0.30
Ho	2	Да	1.77	0.12	0.07	0.25	0.32
Y	2	Да	1.80	0.11	0.05	0.30	0.33

легированных образцов ХСП, где R_d и R_l — темновое и световое сопротивление соответственно, было установлено, что при освещении интегральным светом фотопроводимость достигает максимальной величины в образцах с концентрацией примесных атомов элементов первой группы 0.015 ат%. Уменьшения полного фототока, нормированного на темновой ток, при включении излучения с энергией фотонов 2.5 эВ, в течение времени до $t = 100$ с не наблюдалось.

На пленочных образцах были исследованы зависимости фотопроводимости от концентрации примесей. Спектральное распределение фототока I_{ph} в области длин волн $\lambda = 400-750$ нм определялось по обычной планарной схеме [5].

Для всех веществ, легированных примесями из первой группы, наблюдался одинаковый характер изменения фототока от концентрации примеси. На рис. 1 представлен спектр фототока пленок As_2Se_3 , легированных иттрием (Y). Видно, что с ростом уровня легирования максимумы фототока вначале смещаются в длинноволновую область спектра (кривые 1–3), затем, по мере дальнейшего увеличения легирования, они начинают смещаться в коротковолновую область (кривые 4, 5).

Кривые спектрального распределения коэффициента оптического поглощения α по своему характеру коррелируют с кривыми распределения фототока для всех примесей первой группы. На рис. 2 представлены кривые оптического поглощения пленок As_2Se_3 , легированных Y. Аналогичные кривые распределения фототока и оптического поглощения были получены и для пленок $(As_2S_3)_{0.3}(As_2Se_3)_{0.7}$, легированных Y.

Подобные результаты для исследуемых веществ, легированных оловом (Sn), свинцом (Pb), гольмием (Ho) и диспрозием (Dy), нами были получены ранее и опубликованы в работах [5,6].

Результаты измерений образцов с примесями из второй группы не показали ярко выраженных особенностей изменения фототока и оптического поглощения, поэтому мы их не приводим.

Для выяснения противоположного характера влияния двух выбранных групп примесей мы обратили внимание на некоторые химические параметры, характеризующие эти примеси и атомы легколетучих элементов S и Se. К ним относятся способность сохранения ковалентной связи, малые расхождения в размерах замещающих и замещаемых атомов $\Delta r/r$, малые расхождения коэффициентов электронного сродства $\Delta\chi/\chi$. Эти данные представлены в таблице.

Как видно из таблицы, примеси элементов, перечисленных нами в первой группе, отвечают условиям сохранения ими ковалентных связей, малым расхождением в размерах атомных радиусов и коэффициентов электронного сродства по отношению к S и Se. Примеси элементов второй группы не отвечают таким требованиям. Отсюда вытекает объяснение различного действия примесей двух групп.

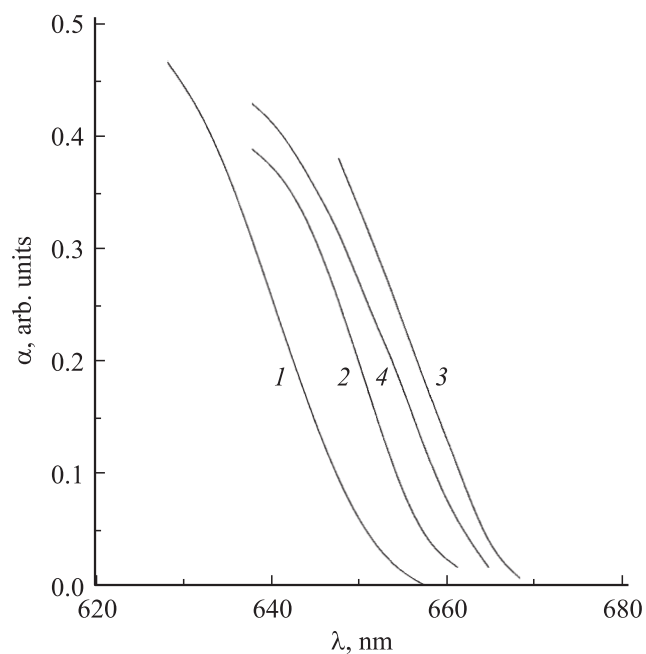


Рис. 2. Спектральное распределение коэффициента оптического поглощения в As_2Se_3 при 300 К в зависимости от концентрации Y, ат%: 1 — 0, 2 — 0.010, 3 — 0.015, 4 — 0.020.

3. Обсуждение результатов исследования

Заметное увеличение фототока может быть в первую очередь объяснено упорядочением химических связей атомов в матрице стекла [2,4], затем малым числом дефектов, которые замещены примесными атомами, и отсутствием излишнего числа примесных атомов внедрения. Это приводит к более совершенной структуре вещества, исключению понижения полного фототока от времени, наличию процессов, связанных только с одним типом проводимости — дырочным, отсутствию отрицательной проводимости в исследуемых веществах [1]. Подобные явления наблюдались и в работах [4,7,8], в которых предполагается наличие пространственно упорядоченных дефектов с метастабильными акцепторными уровнями, участвующими в проводимости.

Смещение максимумов кривых фототока и оптического поглощения можно объяснить существованием оптимального количества примесных атомов. С увеличением количества примесных атомов выше оптимального значения происходит „загрязнение“ вещества и наблюдается обратное смещение кривых.

По значениям длин волн λ_m , соответствующим середине краевой полосы спектрального распределения фототока (рис. 1), и по спаду кривой оптического поглощения до пересечения с осью длин волн (рис. 2) определялись значения ширины запрещенной зоны $E_g = hc/\lambda_m$ (c — скорость света, h — постоянная Планка). Величины E_g практически совпадают и близки к табличным значениям исходных исследуемых веществ. Уменьшение E_g составляет 2.0–2.5% от исходного вещества. Подобное уменьшение E_g широко известно и описывается в работах [1,2].

4. Заключение

Таким образом, результаты исследований позволяют сформулировать ряд выводов.

— Примеси Sn, Pb, Dy, Ho и Y, введенные в ХСП в небольших количествах, до 0.030 ат%, повышают фотопроводимость вещества, уменьшают ширину запрещенной зоны E_g на 2.0–2.5% по сравнению со значениями для чистых исходных составов ХСП.

— Примеси In, Cs, Al не проявляют никакого действия с точки зрения повышения фотопроводимости.

Анализ химических аспектов элементов примесей приводит к следующему критерию повышения активности легирования: вводимые примеси должны обладать свойством сохранения ковалентной связи, небольшими расхождениями в размерах атомных радиусов и коэффициентов электронного сродства по сравнению с замещаемыми атомами.

Список литературы

- [1] *Электронные явления в халькогенидных стеклообразных полупроводниках*, под ред. К.Д. Цендина (М. Наука, 1996) с. 41.
- [2] Н. Мотт, Э. Дэвис. *Электронные процессы в некристаллических полупроводниках* (М., Мир, 1972).
- [3] М. Йову, С. Шутов, М. Попеску, Л. Кухонен, А. Седов. *J. Optoelectron. Adv. Mater.*, **1** (2), 15 (1999).
- [4] И.В. Фекешгази, К.В. Май, Н.И. Мателешко, В.М. Миша, Е.И. Бокач. *ФТП*, **39** (8), 986 (2005).
- [5] И.И. Бурдиян, И.С. Фещенко. *Неорг. матер.*, **41** (9), 1150 (2005).
- [6] И.И. Бурдиян, Э.А. Сенокосов, В.В. Косюк, Р.А. Пынзарь. *ФТП*, **40** (10), 1250 (2006).
- [7] S.G. Bishop, U. Strom, P.C. Taylor. *Phys. Rev. Lett.*, **34**, 1346 (1975).
- [8] В.В. Криволапчук, М.М. Мездрогина. *ФТТ*, **46** (12), 2129 (2004).

Редактор Л.В. Шаронова

Some aspects of selection of impurities improving photoelectric characteristics of halcogenide glassy semiconductors

I.I. Burdian, V.V. Kosyuk, R.A. Pynzar

Dniester State University,
3300 Tiraspol, Moldova

Abstract Influence of small concentrations of two group impurities Sn, Pb, Dy, Ho, Y and In, Cs, Al, S, Se on photoelectric properties of As_2Se_3 and $(As_2S_3)_{0.3}(As_2Se_3)_{0.7}$ has been considered. Investigation of photoconductivity and absorption coefficient spectra exhibited the distinct influence of the first group impurities, the increased photoconductivity at the doping level till 0.015 at%. The elements of the second group do not yield any appreciable effect. We conclude that the influence of the first group elements is due to substitution of the vacant places, which are conditioned by the absence of Se and S atoms. The observed effect is due to the capability of the substituted atoms to conserve the covalent bonding and due to the small differences of the atom sizes and electron affinity relative to S and Se atoms. Atoms of the second group impurities do not possess these properties.