

ФОТОЛЮМІНЕСЦЕНЦІЯ КРИСТАЛІЧНИХ І СКЛОПОДІБНИХ ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ $\text{GeS}_{2x}\text{Se}_{2(1-x)}$

Д.І. Блецкан, В.М. Кабацій*, Т.О. Сакал, М.Ю. Січка

Ужгородський національний університет, 88000, м. Ужгород, вул. Волошина, 54

*Мукачівський технологічний інститут, 89600, м. Мукачеве, вул. Ужгородська, 26

Приведені спектри фотолюмінесценції (ФЛ), збудження люмінесценції і крайового поглинання кристалічних і склоподібних твердих розчинів $\text{GeS}_{2x}\text{Se}_{2(1-x)}$ ($0 \leq x \leq 1$), виміряних при 77 К. Показано, що спектри ФЛ для кристалічної і склоподібної фаз якісно подібні: спостерігається одна широка смуга ФЛ, енергетичне положення максимуму якої зміщується в область менших енергій при переході кристал–скло для усіх складів твердих розчинів. Спектри збудження кристалів значно відрізняються від аналогічних спектрів склоподібних фаз твердих розчинів.

Встановлено, що у склоподібних і кристалічних фазах GeS_2 і GeSe_2 відсутня утомленість ФЛ, у той час як у твердих розчинах вона має місце. Зроблено висновки про те, що випромінювальні процеси у кристалічних і склоподібних твердих розчинах $\text{GeS}_{2x}\text{Se}_{2(1-x)}$ визначаються власними дефектами і слабо залежать від наявності дальнього порядку, тоді як безвипромінювальні процеси досить чутливі до топологічного розупорядкування структури речовини.

1. Вступ

Високотемпературні β -модифікації кристалічних дихалькогенідів германію (GeS_2 , GeSe_2) ізоструктурні, мають близькі параметри кристалічних решіток і утворюють між собою неперервний ряд твердих розчинів $\text{GeS}_{2x}\text{Se}_{2(1-x)}$ ($0 \leq x \leq 1$) [1, 2]. Дихалькогеніди германію і тверді розчини (ТР) на їх основі можуть бути одержані як у кристалічному, так і в склоподібному стані [2, 3]. Із загальнотеоретичних позицій [4] існування вказаних вище двох можливих станів ТР $\text{GeS}_{2x}\text{Se}_{2(1-x)}$ відповідає двом випадкам різної неупорядкованості речовини – ізотопічній (композиційній) та конфігураційній (топологічній). Вплив фактору структурної неупорядкованості на фотолюмінесценцію вивчено тільки для склоподібних ТР $\text{GeS}_{2x}\text{Se}_{2(1-x)}$ [3, 5]. Не менш важливим є дослідження впливу композиційного неупорядкування у кристалічних твердих розчинах на вказані властивості, оскільки реальні ТР характеризуються флуктуаціями хімічного складу. Великомасштабні флуктуації складу, зв'язані з статистичним характером розподілу атомів по вузлам кристалічної ґратки, приводять до контраваріантної модуляції

енергетичних зон (флуктуації, характерні розміри (L) яких перевищують дебройлівську довжину хвилі та довжину вільного пробігу носіїв заряду), що спричиняє зміну електронних властивостей твердих розчинів.

Дана робота присвячена дослідженню впливу фактора різної структурної неупорядкованості на спектри фотолюмінесценції ТР $\text{GeS}_{2x}\text{Se}_{2(1-x)}$.

2. Методика експерименту

Синтез полікристалічних матеріалів $\text{GeS}_{2x}\text{Se}_{2(1-x)}$ проводили прямим сплавленням елементарних компонент Ge, S і Se, взятих у відповідних співвідношеннях, у відкачаних запаяних кварцових ампулах діаметром 20-22 мм і довжиною 160-180 мм з використанням вібраційного перемішування. Максимальна температура синтезу складала 1300 К. Для одержання стеклок розплави у кількості 10 г охолоджували від температур, що на 40-50 К перевищували температуру ліквідуса для відповідного хімічного складу ТР, шляхом опускання ампул у льодяну воду. Склоподібний стан фіксувався за характерним блиском, притаманним склу, раковистим зломом,

підтверджувався рентгенофазовим аналізом і переглядом шліфів під мікроскопом. Для досліджень зразки готували у вигляді плоскопаралельних пластин з використанням шліфування та послідовного полірування скляних моноклітів.

Монокристали ТР $\text{GeS}_{2x}\text{Se}_{2(1-x)}$ вирощували методом статичної сублімації. З цією метою після завершення синтезу полікристалічний матеріал струшували в один кінець кварцової ампули, яку поміщали у двозонну трубчасту електропіч де створювався відповідний градієнт температури. Найбільш оптимальні умови росту кристалів $\text{GeS}_{2x}\text{Se}_{2(1-x)}$: температура зони випаровування 1000 К, температура зони конденсації 900 К, тривалість росту 24-30 г. Шаруваті кристали ТР виростили у вигляді плоскопаралельних пластин розмірами до $15 \times 10 \times 0,2$ мм з віссю c перпендикулярною до площини відколу. Рентгеноструктурні дані (метод Лауе) підтвердили належність кристалів ТР до високотемпературної моноклінної β -модифікації (просторова група $P2_1/c$).

Дослідження спектрів ФЛ і збудження фотолюмінесценції (ЗФЛ) проводили на стандартній установці з використанням двох спарених монохроматорів, один з яких служив для запису спектрів збудження, а другий для аналізу спектрального складу ФЛ. В якості джерел збудження ФЛ використовували лампу ДКСШ-1000 та імпульсний лазер ЛГІ-21. Люмінесцентне свічення реєстрували PbS-фотоприймачем, сигнал з якого подавали на вхід селективного підсилювача У2-8, вихід якого був підключений до самописця КСП-4.

3. Результати та їх обговорення

На рис. 1-3 приведені спектри ФЛ і збудження фотолюмінесценції кристалічних і склоподібних твердих розчинів $\text{GeS}_{2x}\text{Se}_{2(1-x)}$, виміряні при $T = 77$ К. Дослідження ФЛ кристалічних і склоподібних GeSe_2 і GeS_2 , а також твердих розчинів на їх основі дозволило виявити наступні її закономірності:

1. Спектри ФЛ кристалічних і склоподібних фаз ТР дихальогенідів германію

якісно подібні: у них спостерігається по одній інтенсивній широкій смузі випромінювання, енергетичне положення максимуму якої менше ширини забороненої зони. Для одного й того ж складу максимум у спектрі ФЛ скла зміщений в область менших енергій у порівнянні з кристалом (рис.2). Для бінарних кристалів і стекол GeSe_2 і GeS_2 форма смуг ФЛ симетрична і описується розподілом Гаусса $S(h\nu) = \text{const} \cdot \exp[-(h\nu - E_{\text{ФЛ}})^2 / \Delta^2]$, де $E_{\text{ФЛ}}$ – енергія у максимумі смуги випромінювання, а Δ – напівширина смуги. У твердих розчинах як з композиційним, так і з топологічним розупорядкуванням смуги випромінювання розширюються і стають асиметричними, що вказує на їх складну будову, тобто на те, що вони складаються з декількох простих смуг. Ці висновки базуються на результатах розкладання спектрів випромінювання склоподібних твердих розчинів $\text{GeS}_{2x}\text{Se}_{2(1-x)}$ [5].

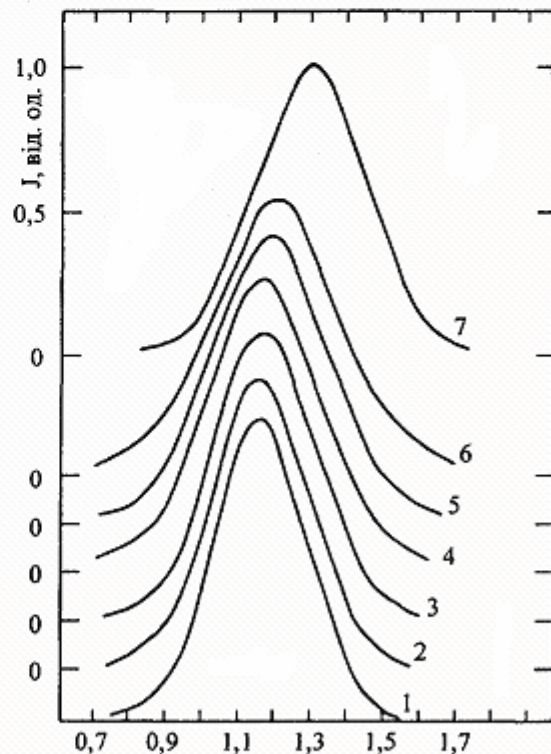


Рис.1. Спектри фотолюмінесценції кристалічних твердих розчинів $\text{GeS}_{2x}\text{Se}_{2(1-x)}$. $T = 77$ К. x : 1 – 0; 2 – 0,2; 3 – 0,5; 4 – 0,6; 5 – 0,7; 6 – 0,85; 7 – 1,0.

2. Для усіх складів кристалічних ТР фотолюмінесценція спостерігається при зональному збудженні. Енергетичне положення максимуму у спектрі збудження

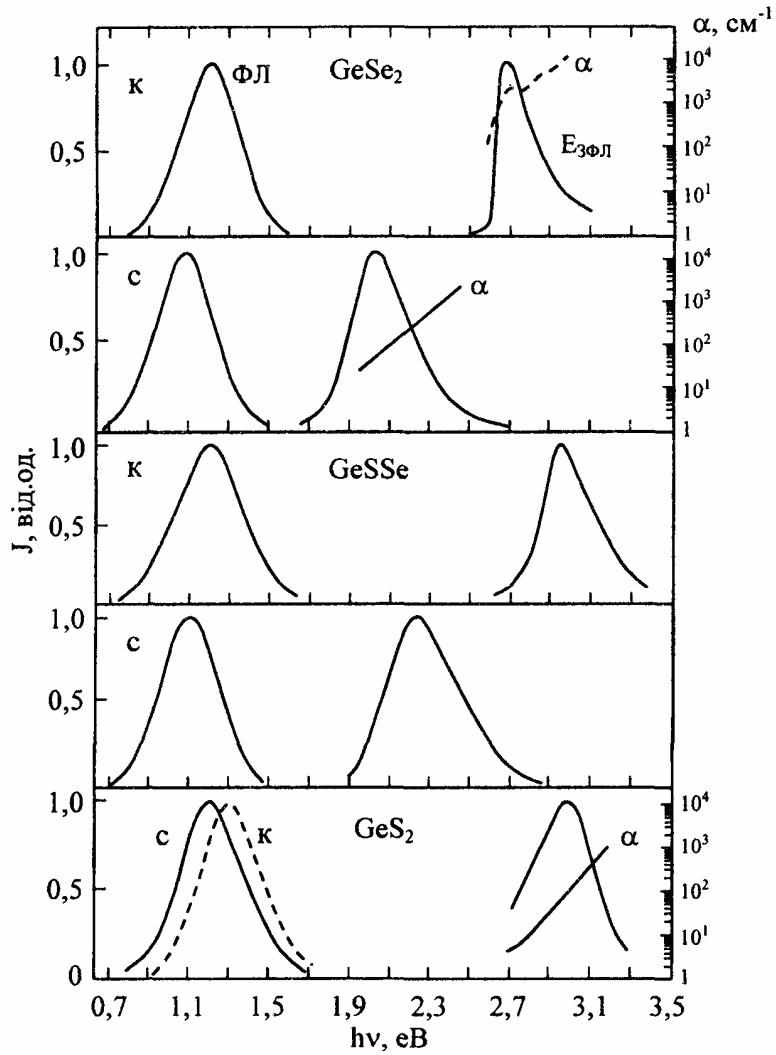


Рис.2. Спектри фотолюмінесценції (ФЛ), збудження фотолюмінесценції ($E_{зФЛ}$) та крайового поглинання (α) кристалічних (к) і склоподібних (с) твердих розчинів $GeS_{2x}Se_{2(1-x)}$. $T = 77$ К.

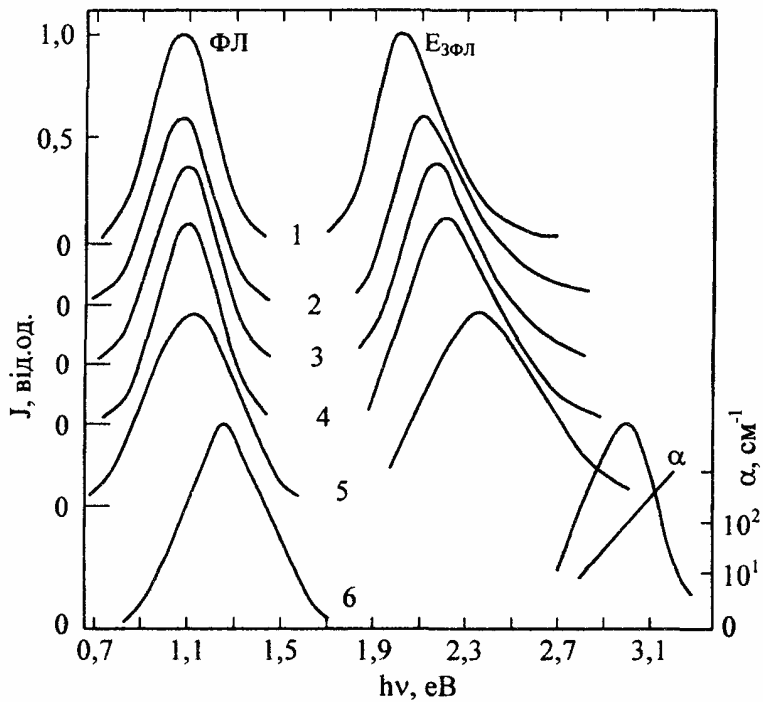


Рис.3. Спектри фотолюмінесценції (ФЛ), збудження фотолюмінесценції ($E_{зФЛ}$) і поглинання (α) стекол $GeS_{2x}Se_{2(1-x)}$. $T = 77$ К. 1 – $x = 0$; 2 – 0,2; 3 – 0,4; 4 – 0,6; 5 – 0,8; 6 – 1.

люмінесценції ($E_{зфл}$) кристалічних фаз відповідає значенню коефіцієнта поглинання на краю власного поглинання $\alpha < 10^3 \text{ см}^{-1}$. Максимум у спектрі збудження люмінесценції кристалічного GeSe_2 в інтервалі температур $4,2 \div 77 \text{ K}$ відповідає екситонному поглинанню (рис.2). На відміну від кристалів, енергетичне положення максимуму в спектрі збудження ФЛ склоподібних фаз відповідає значенню $\alpha = 80 \div 100 \text{ см}^{-1}$ на експоненціальній ділянці краю власного поглинання. Останнє вказує на те, що процес збудження ФЛ у стеклах зв'язаний з оптичними переходами, які включають локалізовані стани у хвості. При заміні Se на S як у кристалічних, так і у склоподібних ТР має місце зміщення максимуму в спектрах збудження ФЛ у високоенергетичну область, причому це зміщення симбатно збільшенню ширини забороненої зони при переході від GeSe_2 до GeS_2 .

3. На відміну від халькогенідів миш'яку (As_2S_3 і As_2Se_3), в кристалічних і склоподібних фазах GeSe_2 і GeS_2 не спостерігається явище утомленості ФЛ (принаймні при низьких рівнях збудження). Проте обидва види розупорядкованості ТР $\text{GeS}_{2x}\text{Se}_{2(1-x)}$ приводять до виникнення утомленості ФЛ, яка до того ж є ще й концентраційно залежною і досягає максимуму для складу з $x = 0,5$. Отже, утомленість ФЛ не є характерною властивістю притаманною тільки халькогенідним стеклам, а у значній мірі обумовлена характером розупорядкування і власними дефектами структури, які при цьому утворюються. Виникнення утомленості ФЛ у ТР є прямим відображенням сильних спотворень змішаних тетраедричних структурних одиниць $[\text{Ge}(\text{S},\text{Se})_4]$, характерних для твердих розчинів.

4. Фотолюмінесценція упорядкованих і розупорядкованих кристалічних і склоподібних халькогенідів германію і ТР на їх основі характеризується великим стоковим зсувом $W_s = E_{зфл} - E_{фл}$, причому в кристалічній фазі він значно більший ніж у склоподібній. Значний стоковий зсув разом з великими напівширинами смуг ви-

промінювання вказує на сильну електрон-фононну взаємодію при електронних переходах з участю глибоких домішкових центрів.

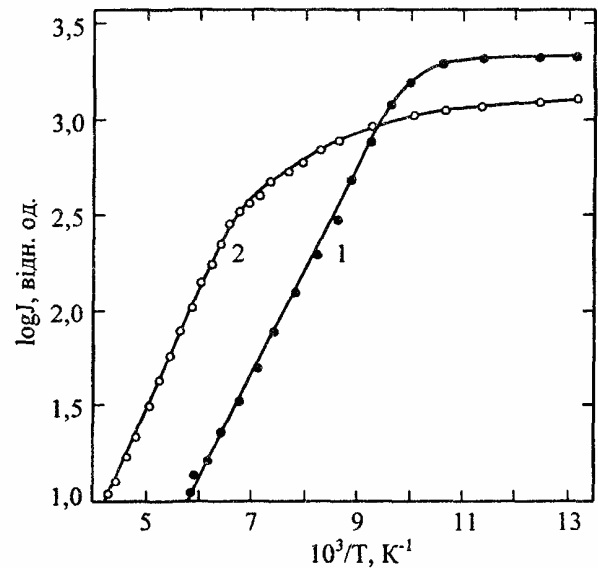


Рис. 4. Температурна залежність інтенсивності ФЛ кристалічного (1) і склоподібного (2) GeSe_2 .

5. Інтенсивність фотолюмінесценції обох фаз ди-халькогенідів германію приблизно однакова, але завжди менша в GeS_2 у порівнянні з GeSe_2 . Цим очевидно і пояснюється експериментально спостережуване зменшення інтенсивності ФЛ при плавному заміщенні Se на S у твердих розчинах. Саме різницею в інтенсивностях ФЛ крайніх членів твердих розчинів можна пояснити слабе зміщення максимуму у спектрі випромінювання різним чином розупорядкованих ТР включаючи складу з $x = 0,8$ (рис.1 і 3), хоча ширина забороненої зони при цьому змінюється істотно.

6. Люкс-яскравісні характеристики (ЛЯХ) мають лінійний характер для обох фаз ТР; спостерігається тільки слабе зміщення максимуму у спектрі випромінювання в область високих енергій при збільшенні інтенсивності збудження. Лінійні ЛЯХ поряд з експоненціальним затуханням ФЛ у склоподібних і кристалічних ТР при 77 K вказують на мономолекулярний характер рекомбінації в обидвох фазах.

7. Як для кристалічної, так і для склоподібної фаз ТР має місце температурне гасіння ФЛ, характер якого для упорядкованої і невпорядкованої фаз істотно відрі-

зняється. Так, температурна залежність інтенсивності ФЛ склоподібного GeSe_2 описується двома енергіями активації: нижче 130 К енергія активації складає 35 ± 3 меВ, вище 160 К – 300 ± 20 меВ (рис.4, крива 2). Цілком інший характер температурної залежності інтенсивності ФЛ спостерігається у кристалічному GeSe_2 . Інтенсивність ФЛ кристалів GeSe_2 температурно активується між 4,2 і 40 К, досягаючи насичення і тільки вище 80 К експоненціально спадає (рис.4, крива 1).

8. Комплексне дослідження ФЛ шаруватих монокристалів $\beta\text{-GeSe}_2$, одержаних трьома різними методами: статичної сублімації, хімічних газотранспортних реакцій та з розплаву методом Бріджмена по

1. Караханова М.И., Соколова Л.П., Новоселова А.В., Пашинкин А.С. Изучение системы Ge-S-Se по разрезу $\text{GeS}_2\text{-GeSe}_2$. – Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1976. Т. 12. № 8. С. 1484-1485.
2. Блецкан Д.И., Герасименко В.С., Химиченко В.В. ИК спектры твердых растворов $(\text{GeS}_2)_x(\text{GeSe}_2)_{1-x}$ в кристаллическом и стеклообразном состоянии. – Ж. неорганической химии. 1981. Т. 26. № 1. С. 35-40.
3. Блецкан Д.И., Герасименко В.С., Че-

казало, що енергетичне положення максимуму у спектрі випромінювання, напівширина смуги, інтенсивність ФЛ, ЛЯХ, характер температурної залежності інтенсивності ФЛ практично не залежать від методу одержання самих кристалів.

Висновки

Випромінювальні процеси у кристалічних і склоподібних дихалькогенідах германію і твердих розчинах на їх основі визначаються власними дефектами і слабо залежать від наявності дальнього порядку, у той час як безвипромінювальні процеси є досить чутливими до топологічного розупорядкування структури речовини.

- пур Д.В. Структура и электронные явления в кристаллических и стеклообразных твердых растворах $\text{GeS}_{2x}\text{Se}_{2(1-x)}$. – В кн.: Аморфные полупроводники – 82. Румыния. Бухарест. 1982. С. 68-70.
4. Лифшиц М.М., Гредескул С.А., Пастур Л.А. Введение в теорию неупорядоченных систем. – М.: Наука. 1982. 358 с.
 5. Wada Y., Wang Y., Matsuda O., Inoue K., Murase K. Photoluminescence study of glassy $\text{Ge}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$. – J. Non-Crystal. Solids. 1996. V. 198-200. P. 732-735.

PHOTOLUMINESCENCE OF CRYSTALLINE AND GLASSY SOLID SOLUTION $\text{GeS}_{2x}\text{Se}_{2(1-x)}$

D.I. Bletskan, V.M. Kabatsiy, T.O. Sakal, M.I. Sitchka

Uzhgorod National University, 88000, Uzhgorod, Voloshina str. 54
Mukacheve Technological Institute, 89600, Mukacheve, Uzhgorodska str. 26

The photoluminescence (PL), luminescence excitation and edge absorption spectra of crystalline and glassy solid solution $\text{GeS}_{2x}\text{Se}_{2(1-x)}$ ($0 \leq x \leq 1$) measured at 77 K have been studied. It has been shown, that PL spectra for the crystalline and glassy phases are qualitatively similar: there is one broad band of PL, whose energetic maximum is displaced to the range of smaller energies at the crystal-glass transition for all the compositions of solid solutions. Excitation spectra of crystals significantly differ from the analogous spectra of the glassy phases of solid solutions.

It has been established, that in the glassy and crystalline phases of GeS_2 and GeSe_2 the PL tiredness is absent, while it occurs in the solid solutions. It has been concluded that irradiations processes in the crystalline and glassy solid solutions $\text{GeS}_{2x}\text{Se}_{2(1-x)}$ are characterized by their own defects and weakly depend from the presence of distant order, while non-irradiation processes are rather sensitive to the topological disordering of substance structure.