

Рис. 2.

ченности M_z и фарадеевского вращения пленки Φ_F [5], поскольку измерения спектральной зависимости $\Phi_F(\lambda)$ и $\alpha(\lambda)$ показывают, что их изменения при изменении длины волны имеют примерно одинаковый характер [6].

Возможной причиной обнаруженного поведения МО-параметров по площади образца могла быть многолучевая интерференция света на тонкой пленке. Такой эффект исключается, если ухудшить степень монохроматичности излучения за счет расширения апертурных щелей монохроматора или перестроить его на близкую длину волны, не отвечающую условиям интерференционного экстремума. Однако при всех вариациях условий опыта отмеченная тенденция в изменении Φ_F и α сохранялась при сканировании точек наблюдения по площади образца, что исключало, по-видимому, интерференционную природу наблюдаемых изменений МО-параметров по площади образца. Вероятнее всего, такое поведение МО-параметров вызвано «рассеянием» света на локальных неоднородностях пленки, которое заметно влияет на локальное распределение интенсивности проходящего через пленку света наряду с его истинным поглощением в данной точке наблюдения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Смоленский Г. А., Боярченко М. А., Лисовский Ф. В., Раев В. К. Цилиндрические магнитные домены в магнитоодноосных материалах. Физические свойства и основы технических применений.— Микроэлектроника, 1972, т. 1, с. 26.
2. Кизель В. А., Цермогоров В. А. Фотоэлектрический спектрополяриметр.— Опт. и спектр., 1961, т. 10, с. 544.
3. Шишловский А. А. Прикладная физическая оптика.— М.: Физматгиз, 1961.
4. Дудоров В. Н. и др. Измерение толщины пленок ферритов-гранатов с помощью монохроматора УМ-2 и интерференционной приставки.— ПТЭ, 1976, № 6.
5. Ле Галь А. Магнитооптические эффекты и материалы.— В кн.: «Фотошника»/Под ред. М. Балкански и П. Лалемана: Пер. с англ. и франц. М.: Мир, 1978, с. 134.
6. Молчанов В. П., Самарский Ю. А. Дисперсия магнитооптической добротности тонкопленочных образцов ферритов-гранатов иттрия.— Труды МФТИ. Сер. Общая и молекулярная физика. М., 1980.

Поступило в редакцию 10 ноября 1982 г.

УДК 621.315.592

А. А. БАБАЕВ, В. В. МИЛОВ
(Махачкала)

ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ И ФОТОСТРУКТУРНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ В СИСТЕМЕ $\text{Ge}_x\text{Se}_{1-x}$

Изучению фотолюминесценции (ФЛ) стеклообразных халькогенидных полупроводников (ХСП) посвящено большое количество работ. Однако результаты экспериментов, полученные различными авторами, неоднозначны и противоречивы.

Начатые впервые исследования ФЛ в халькогенидах мышьяка как в стеклообразном, так и в кристаллическом состоянии показали, что спектр ФЛ представляет собой размытый пик шириной в несколько десятых электрон-вольта, максимум его расположен при энергии, существенно меньшей оптической ширины запрещенной зоны и близкой к значению энергии активации проводимости на постоянном токе, т. е. при энергии, равной приблизительно половине ширины запрещенной зоны [1—6].

Исследуя ФЛ монолитных стеклообразных халькогенидов германия, авторы работ [7—14] обнаружили два уровня, ответственные за ФЛ в $\text{Ge}_x\text{Se}_{1-x}$ ($x = 0,1; 0,25; 0,4; 0,42$), $\text{Ge}_x\text{Pb}_y\text{S}_z$ и Ge_2S_3 .

В дальнейшем было установлено, что авторы [7—14], изучая ФЛ, не учитывали селективного поглощения ИК-излучения молекулами воды и углекислого газа в области 0,8—0,9 эВ. Тщательное исследование ФЛ в монолитах ХСП с учетом атмос-

Рис. 1. Спектры ФЛ и возбуждения (E) системы $\text{Ge}_x\text{Se}_{1-x}$ при $T = 4,2 \text{ К}$:

1 — $x=0,1$; 2 — $x=0,15$; 3 — $x=0,16$; 4 — $x=0,2$; 5 — $x=0,25$; 6 — $x=0,3$; 7 — $x=0,33$; 8 — $x=0,4$; 9 — $x=0,42$.

ферной полосы поглощения ИК-излучения [15] в широком интервале температур 4,2—250 К позволило установить наличие одной размытой полосы ФЛ в стеклообразных халькогенидах германия [16—20].

Авторы [21—23] при исследовании ФЛ в стеклообразном $\text{Ge}_{0,16}\text{Se}_{0,84}$ обнаружили три уровня, ответственные за ФЛ: $E_{\text{ФЛ1}} = 0,98 \text{ эВ}$, $E_{\text{ФЛ2}} = 0,85 \text{ эВ}$, $E_{\text{ФЛ3}} = 0,77 \text{ эВ}$, где $E_{\text{ФЛ1}}$ соответствует дефектам $\text{GeSe}_{4/2}$, а $E_{\text{ФЛ2}}$, $E_{\text{ФЛ3}}$ — дефектам $\text{Se} - \text{Se}$. Такое близкое расположение трех уровней, ответственных за ФЛ, а также наблюдаемый сложный спектр возбуждения ФЛ, отличающийся от других составов в системе $\text{Ge}_x\text{Se}_{1-x}$, явились причиной более тщательного исследования ФЛ и спектров возбуждения всей системы $\text{Ge}_x\text{Se}_{1-x}$ ($x = 0,1; 0,15; 0,16; 0,2; 0,25; 0,3; 0,33; 0,4; 0,42$) и аморфного селена при $T = 4,2 \text{ К}$.

Образцы синтезировались в вакуированных кварцевых ампулах при $T = 900^\circ \text{С}$ в течение 60 ч. Монокристаллические образцы были получены в режиме медленного охлаждения при комнатной температуре.

ФЛ изучалась с помощью монохроматора МДР-23. Источником возбуждения служили лампы ДРШ-500М и ДКСШ-1000, приемником излучения — фотодиод. Спектры ФЛ записывались на потенциометре КСП-4 после установления квазистационарного состояния излучения. Температура образца фиксировалась с помощью угольного термометра сопротивления ($R = 47 \text{ Ом}$, $T = 290 \text{ К}$). Спектральная чувствительность фотодиода измерялась с помощью лампы КН и силитового стержня.

На рис. 1 представлены результаты исследования ФЛ и спектров возбуждения E ХСП системы $\text{Ge}_x\text{Se}_{1-x}$ при $T = 4,2 \text{ К}$. Из рисунка видно, что спектр возбуждения и ФЛ имеют по одному ярко выраженному максимуму. Отметим, что один уровень, ответственный за ФЛ, наблюдается и в порошках системы $\text{Ge}_x\text{Se}_{1-x}$ [17—20].

Авторы [21—23] обнаружили сложный спектр возбуждения и три центра, ответственные за ФЛ в стеклообразном $\text{Ge}_{0,16}\text{Se}_{0,84}$ при $T = 4,2 \text{ К}$ (рис. 2). Из рисунка следует, что спектры возбуждения ФЛ стеклообразных $\text{Ge}_{0,16}\text{Se}_{0,84}$ и $\text{Ge}_{0,15}\text{Se}_{0,85}$ имеют один выраженный максимум, в то время как авторы [21—23] наблюдали два максимума спектра возбуждения ФЛ. Края поглощений аморфного Se и $\text{Ge}_{0,16}\text{Se}_{0,84}$ аналогичны. В аморфном селене глубокие центры, ответственные за ФЛ, имеют один тип дефектов.

При исследовании пропускания ИК-излучения атмосферой в области 0,7—0,9 эВ обнаружено наличие нескольких полос поглощения. На рис. 3 представлена спектральная чувствительность фотодиода в области 0,7—0,9 эВ. Учет полос поглощения атмосферы позволил установить наличие одной широкой полосы ФЛ не только в стеклообразном $\text{Ge}_{0,16}\text{Se}_{0,84}$, но и во всей системе $\text{Ge}_x\text{Se}_{1-x}$.

Интенсивность ФЛ сильно зависит от температуры вещества и уменьшается на несколько порядков при ее повышении от температуры жидкого гелия до комнатной температуры. Температурная зависимость интенсивности ФЛ в максимуме спектрального распределения ХСП $\text{Ge}_{0,16}\text{Se}_{0,84}$, $\text{Ge}_{0,15}\text{Se}_{0,85}$ и аморфного селена показана на рис. 4.

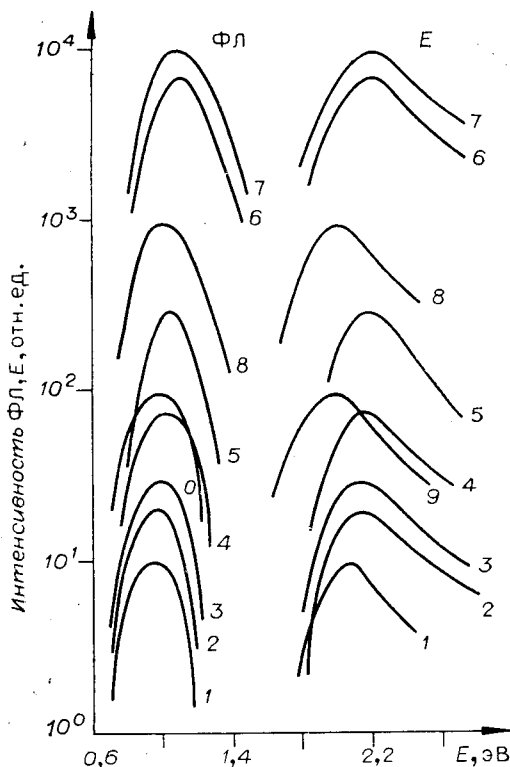
Такая экспоненциальная зависимость интенсивности ФЛ от температуры свидетельствует о наличии в этих материалах сильного электрон-фононного взаимодействия.

Интенсивность ФЛ описывается соотношением

$$I_{\text{ФЛ}} = \text{const} \exp(-T/T_0),$$

где T_0 — характеристика материала.

Во всех ХСП системы $\text{Ge}_x\text{Se}_{1-x}$ имеет место затухание ФЛ — ослабление сигнала ФЛ при постоянном освещении. Отметим, что относительное пропускание энергии



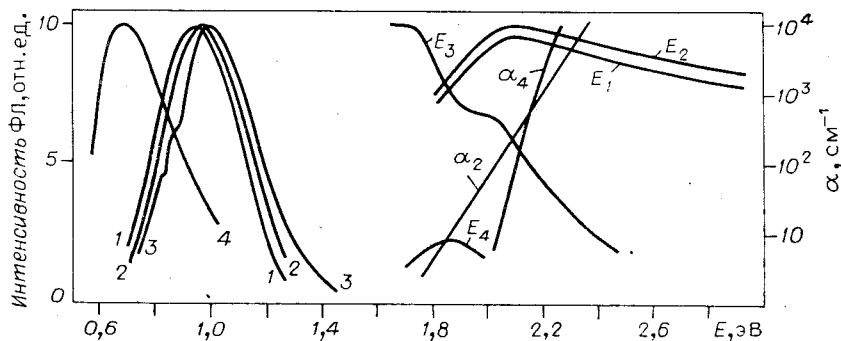


Рис. 2. Спектры ФЛ и возбуждения $\text{Ge}_{0,15}\text{Se}_{0,85}$ (кривые 1, E_1), $\text{Ge}_{0,16}\text{Se}_{0,84}$ (кривые 2, E_2), аморфного селена (кривые 4, E_4) при $T = 4,2$ К. Кривые 3, E_3 — спектр ФЛ $\text{Ge}_{0,16}\text{Se}_{0,84}$ при $T = 4,2$ К [21—23], α_2 — край поглощения $\text{Ge}_{0,16}\text{Se}_{0,84}$ при $T = 4,2$ К, α_4 — край поглощения аморфного селена при $T = 4,2$ К.

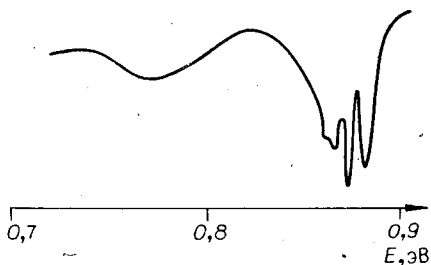


Рис. 3. Спектральная чувствительность фотодиода ФД-9Э111 в интервале 0,7—0,9 эВ.

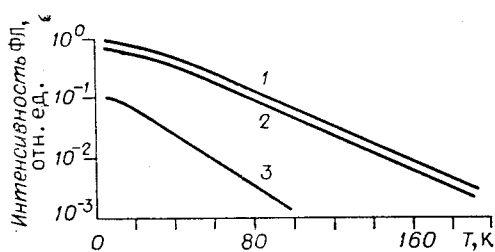


Рис. 4. Температурная зависимость фотолюминесценции: 1 — $\text{Ge}_{0,16}\text{Se}_{0,84}$, 2 — $\text{Ge}_{0,15}\text{Se}_{0,85}$, 3 — аморфный селен.

максимума спектра возбуждения ФЛ со временем изменяется по такому же закону, что и затухание ФЛ. Такая связь впервые была обнаружена в стеклообразном P_2Se_3 [24] и порошках монокристалла и стекла As_2S_3 [20].

При низких температурах в исследуемых материалах наблюдаются фотоструктурные изменения (фотопотемнение). Так как фотоструктурные изменения происходят на поверхности вещества, а ФЛ носит объемный характер, то интенсивность возбуждения в объеме вещества со временем уменьшается за счет смещения края поглощения, а следовательно, уменьшается и интенсивность ФЛ. Отметим, что фотопотемнение ХСП сопровождается сдвигом края поглощения в длинноволновую область спектра не только в монолитах, но и в пленках ХСП [25—28].

ХСП можно получить различными методами: закалкой расплава, вакуумным напылением, ионным распылением. Условия приготовления вещества играют второстепенную роль [29], т. е. дополнительных полос ФЛ, обусловленных применением другого технологического метода, не наблюдается.

В халькогенидах как мышьяка, так и германия существует одна единственная полоса ФЛ, положение и полуширина которой изменяются в зависимости от состава, что свидетельствует о хаотично расположенных атомах в структурной сетке этих материалов. В отличие от других аморфных полупроводников, ХСП отличаются тем, что их спектры ФЛ лежат в области энергии, где почти отсутствует оптическое поглощение. Это объясняется сильным электрон-фононным взаимодействием, приводящим к большим стоковским сдвигам излучательной рекомбинации.

Зависимость интенсивности ФЛ от энергии возбуждения света свидетельствует о том, что ФЛ связана с дефектами. В халькогенидах мышьяка и германия с увеличением энергии возбуждения кривая спектрального возбуждения проходит через один максимум.

Вероятно, фотолюминесценция обусловлена возбуждением центров D^- и D^+ . Под действием возбуждения центра образуется заряженный связанный экситон [29], т. е. ФЛ наблюдается в случае, если экситон возбужден около дефекта. Дефекты, создающие локализованные состояния, расположены близко к краям разрешенных зон.

С увеличением энергии возбуждения увеличивается энергия созданных электронов и дырок и возможность образования экситонов, захваченных на центрах, ответственных за ФЛ, уменьшается, поэтому наблюдается максимум в спектре возбуждения.

В заключение можно сделать следующие выводы.

1. В стеклообразных $\text{Ge}_{0,16}\text{Se}_{0,84}$ и $\text{Ge}_{0,15}\text{Se}_{0,85}$, как и во всей системе $\text{Ge}_x\text{Se}_{1-x}$, наблюдается одна широкая полоса ФЛ с максимумом $E \approx E_g/2$.
2. Спектр возбуждения ФЛ имеет один выраженный максимум.
3. Фотоструктурные изменения являются причиной затухания ФЛ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Kolomiets B. T., Mamontova T. N., Babaev A. A. Radiative recombination in vitreous and single crystal As_2S_3 and As_2Se_3 .—J. of Non-Cryst. Sol., 1970, vol. 4, p. 289—294; On the nature of recombination centers in vitreous arsenic selenide.—J. of Non-Cryst. Sol., 1972, vol. 8—10, p. 1004.
2. Kolomiets B. T., Mamontova T. N., Smorgonskaya E. A., Vassilyev V. A. Luminescence in vitreous arsenic chalcogenides.—In: Proc. of the 5-th Inter. Conf. on Amorphous and Liquid Semicond., Garmich — Partenkirchen, FRG. London: Taylor and Francis, Ltd, 1974, vol. 2, p. 939.
3. Васильев В. А., Коломиец Б. Т., Мамонтова Т. Н. Особенность фотолуминесценции халькогенидных стекол.—В кн.: Труды междунар. конф. «Аморфные полупроводники-74». Райнхардсбрюн, ГДР, 1974, т. 2, с. 296—300; Кинетика луминесценции стекол системы $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{1-x}(\text{As}_2\text{Te}_3)_x$ в процессе стационарного фотовозбуждения.—В кн.: Вопросы физики полупроводников. Стеклообразные и аморфные полупроводники. Калининград: Калининград. гос. ун-т, 1975, вып. 1, с. 119—125.
4. Bishop S. G., Strom U., Taylor P. S. Optically induced localized paramagnetic states in chalcogenide glasses.—Phys. Rev. Lett., 1975, vol. 34, p. 1346—1356.
5. Street R. A., Searle T. M., Austin J. G. Photoluminescence in amorphous As_2S_3 .—J. Phys. C, 1973, vol. 6, p. 1830; Photoluminescence in single crystal chalcogenides in the system $\text{As}_2\text{Se}_{3-x}\text{S}_x$.—J. Phys. C, 1974, vol. 7, p. 4185—4200; Photoluminescence excitation spectra in amorphous As_2S_3 , As_2Se_3 and selenium.—The Philos. Mag., 1974, vol. 21, N 5.
6. Street R. A. Luminescence in amorphous semiconductors.—Adv. Phys., 1976, vol. 4, N 25, p. 397—453.
7. Васильев В. А., Коломиец Б. Т., Мамонтова Т. Н., Иванов Г. Хр. Излучательная рекомбинация в стеклообразных полупроводниках Ge_2S_3 , Ge_2Se_3 , $\text{Ge} - \text{Pb} - \text{S}$.—Письма в ЖЭТФ, 1975, т. 21, с. 183—186.
8. Коломиец Б. Т., Мамонтова Т. Н., Васильев В. А. Фотолуминесценция стеклообразных халькогенидов германия. Структура и свойства некристаллических полупроводников.—В кн.: Труды VI Междунар. конф. по аморфным и жидким полупроводникам. Л.: Наука, 1975.
9. Toth L., Vassilyev V. A., Somogyi Kosa I. Effect of TL on photoluminescence of GeSe_2 and GeSe_3 glasses.—In: Proc. of the Inter. Conf. "Amorphous Semiconductors — 78", Pardubice: Czechoslovak Academy of Science, 1978.
10. Коломиец Б. Т., Мамонтова Т. Н., Милов В. В., Пивоварова Л. В. Исследование поверхностных явлений в стеклообразных полупроводниках на основе германия.—В кн.: Труды междунар. конф. «Аморфные полупроводники-78». Пардубице: Чехословацкая Академия наук, 1978, т. 2, с. 488—491.
11. Васильев В. А., Коломиец Б. Т., Мамонтова Т. Н., Бабаев А. А. Фотолуминесценция германатных стекол системы $\text{Ge}_x\text{Se}_{1-x}$.—В кн.: Труды междунар. конф. «Аморфные полупроводники-78». Пардубице: Чехословацкая Академия наук, 1978, т. 2, с. 484—487.
12. Somogyi Kosa I., Vassilyev V. A. Photoluminescence in amorphous semiconductors.—In: Proc. of the Inter. Conf. "Amorphous Semiconductors — 78". Pardubice: Czechoslovak Academy of Science, 1978.
13. Vassilyev V. A., Koos M., Somogyi Kosa I. Photoluminescence of glassy and single — crystalline GeSe_2 measured at 77 K.—Solid State Comm., 1977, vol. 22, p. 633.
14. Vassilyev V. A., Koos M., Somogyi Kosa I. New type of photoinduced photoluminescence fatigue in glassy GeSe_2 .—Solid State Comm., 1978, vol. 28, p. 613—617.
15. Криксунов Л. З. Справочник по основам инфракрасной техники.—М.: Сов. радио, 1978, с. 172—180.
16. Бабаев А. А. Фотолуминесценция в стеклообразных Ge_2S_3 , $\text{Ge}_x\text{Se}_{1-x}$.—Изв. высш. учебн. заведений. Физика, 1981, т. 10, с. 7—10.
17. Бабаев А. А., Милов В. В. Фотолуминесценция в порошках монокристаллических и стеклообразных As_2S_3 , As_2Se_3 , Ge_2S_3 , $\text{Ge}_x\text{Se}_{1-x}$.—В кн.: Труды междунар. конф. «Аморфные полупроводники-82». Бухарест: Румынская Академия наук, 1982, т. 2.
18. Бабаев А. А. Фотолуминесценция в стеклообразных халькогенидах германия.—ФТП, 1981, т. 5, вып. 9.
19. Бабаев А. А. Фотолуминесценция в стеклообразных Ge_2S_3 и Ge_2Se_3 .—В кн.: Электрические и оптические свойства полупроводников. Махачкала: Дагестанский филиал АН СССР, 1980.
20. Бабаев А. А. Затухание фотолуминесценции и фотоструктурные изменения в порошках халькогенидных стеклообразных полупроводников.—В кн.: Труды междунар. конф. «Аморфные полупроводники-82». Бухарест: Румынская Академия наук, 1982, т. 2.
21. Somogyi Kosa I. Photoluminescence in certain amorphous semiconductors.—In: Proc. of the Inter. Conf. "Amorphous Semiconductors — 82". Bucharest: Romanian Academy of Science, 1982, vol. 1.

22. Koos M. Photoluminescence in $\text{Ge}_{1/6}\text{Se}_{5/6}$ glass.— In: Proc. of the Inter. Conf. "Amorphous Semiconductors — 82". Bucharest: Romanian Academy of Science, 1982, vol. 1.
23. Somogyi Kosa I., Koos M. Structure and photoluminescence of the $\text{A} - \text{Ge}_x\text{Se}_{1-x}$ system.— Budapest: Central Research Institute for Physics, Hungarian Academy of Sciences, KFKI — 1982—63.
24. Бабаев А. А. Исследование локальных центров в стеклообразном P_2Se_3 методом фотолюминесценции.— Журн. прикл. спектр., 1980, т. 33, вып. 3.
25. Власов В. И., Кикинши А. А., Семак Д. Г., Чепур Д. В. Температурная зависимость эффективности оптической записи и стирания на халькогенидных стеклах $\text{As}-\text{Se}$.— УФЖ, 1977, т. 22, с. 1199—1202.
26. Жданов В. Г., Малиновский В. К. Модель фотоструктурных изменений в пленках ХСП.— Новосибирск, 1979. (Препринт/АН СССР, Сиб. отд-ние, ИАиЭ; № 106).
27. Аверьянов В. Л., Колобов А. В., Коломиец Б. Т., Любин В. М. Термооптические переходы при фотоструктурных превращениях в ХСП.— Письма в ЖТФ, 1979, т. 30, № 9.
28. Малиновский В. К., Жданов В. Г., Соколов А. П. Фотоиндуцированные промежуточные и насыщенные состояния пленок халькогенидных стеклообразных полупроводников.— Физика и химия стекла, 1981, т. 7, вып. 5.
29. Мотт Н., Дэвис Э. Электронные процессы в некристаллических веществах.— М.: Мир, 1982, т. 2.

Поступило в редакцию 10 мая 1983 г.

УДК 539.213 : 535.212

В. Г. ЖДАНОВ, В. К. МАЛИНОВСКИЙ, А. А. СОКОЛОВ, А. П. СОКОЛОВ
(Новосибирск)

СПЕКТРАЛЬНАЯ И ПОЛЕВАЯ ЗАВИСИМОСТИ КВАНТОВОГО ВЫХОДА ФОТОСТРУКТУРНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В ПЛЕНКАХ As_2S_3

В настоящее время общепризнано, что под действием света с энергией $\hbar\omega \sim E_g$ в пленках халькогенидных стеклообразных полупроводников (ХСП) происходят структурные перестройки, сопровождающиеся существенными изменениями физико-химических свойств этих материалов [1].

В работе [2] показано, что под действием поглощенного фотона некоторая микрообласть структуры $\langle v \rangle$ пленок халькогенидных стеклообразных полупроводников скачком переходит из исходного в конечное засвеченное состояние. Там же приведена температурная зависимость величины этой микрообласти для пленки As_2S_3 при возбуждении излучением Ar -лазера ($\lambda = 457,9$ нм).

В дальнейших исследованиях была обнаружена сильная спектральная зависимость квантового выхода фотоструктурных превращений $\eta(\hbar\omega)$ в пленках As_2S_3 . Автоматизированная установка позволяла измерять во время экспонирования интенсивности падающего, отраженного и прошедшего света и таким образом учитывать количество поглощенных в пленке фотонов для последующей нормировки квантового выхода. Измерения проводились на пленках As_2S_3 , напыленных в вакууме и предварительно отожженных при $T = 180^\circ\text{C}$. Образцы экспонировались излучением Ar -лазера, мощность изменялась в пределах $0,5 \div 50$ мВт/см², где выполнялся закон взаимозаместимости. Подробно экспериментальная методика описана в работе [2]. На рис. 1 представлены результаты измерений $\eta(\hbar\omega)\langle v \rangle$ при различных температурах записи. Подобный характер зависимости $\eta(\hbar\omega)$ для пленок $\text{As}-\text{Se}$ получен в [3].

В работе [4] спектральная кривая эффективности фотоструктурных превращений для пленок As_2S_3 насыщается в области 2,4 эВ. Это связано с тем, что завышенная доза нормированных поглощенных фотонов не позволила обнаружить увеличение эффективности фотопотемнения при больших $\hbar\omega$.

Анализ кривых на рис. 1 показывает, что величина η достигает насыщения лишь при энергиях квантов света, существенно больших ширины запрещенной зоны ($E_g = 2,4$ эВ), а уменьшение $\hbar\omega$ с 2,7 до 2,4 эВ приводит к уменьшению квантового выхода примерно на порядок во всем исследованном температурном интервале.

В поведении спектров квантовой эффективности фотопроводимости ХСП также наблюдались подобные закономерности [5, 6]. Для их объяснения Дэвисом была предложена модель [7]. В основе ее лежит предположение о взаимодействии возбужденной светом электронно-дырочной пары, которая может либо диссоциировать, либо рекомбинировать.

Если, следуя Дэвису [7], предположить, что квантовая эффективность фотоструктурных изменений зависит от взаимодействия возбужденных электрона и дырки, то при помещении пленки в электрическое поле F должно наблюдаться увеличение квантового выхода $\eta \sim \exp(\beta F^{1/2}/kT)$ в той части спектра, где η сильно зависит