

Божко Владимир, Новосад Алексей, Козер Василий, Божко Неонила, Кулик Виктор. Выпрямительные и фотоэлектрические свойства поверхностно-барьерных структур, полученных термообработкой монокристаллов $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{InSe}_2$. Получены и исследованы фоточувствительные структуры на монокристаллах твердого раствора $\text{CuInSe}_2\text{-ZnIn}_2\text{Se}_4$ n-типа проводимости. Фоточувствительные поверхностно-барьерные структуры получены термообработкой монокристаллов n- $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{InSe}_2$ ($x=0\text{-}20$) при $T=550^\circ\text{C}$ на протяжении 30 минут в воздушной среде. Охлаждались образцы со скоростью 300 К/мин, в следствии чего на поверхности образцов образовались однородно окрашенные слои фиолетового цвета, которые удалялись со всех сторон, кроме одной.

Исследования стационарных ВАХ показали, что поверхностно-барьерные структуры воспроизводимо проявляют выпрямные свойства. Коэффициент выпрямления изменялся от ~ 2 до 7. Лучшими выпрямными свойствами обладали структуры на монокристаллах $\text{CuInSe}_2\text{-ZnIn}_2\text{Se}_4$ с 10–15 мол. % ZnIn_2Se_4 . При освещении интегральным светом галогенной лампы наблюдался фотовольтаический эффект. Вольтовая фоточувствительность лучших структур составляла $S_u \approx 4$ В/Вт при $T \approx 300$ К.

Ключевые слова: монокристаллы, барьерные структуры, вольт-амперная характеристика, фотовольтаический эффект.

Bozhko Volodymyr, Novosad Oleksiy, Kozher Vasyly, Bozhko Neonila, Kulik Viktor. Rectifiers and Photoelectric Properties of Surface-barrier Structures, Obtained by Heat-treatment of $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{InSe}_2$ Single Crystals. In this work photosensitive structure on $\text{CuInSe}_2\text{-ZnIn}_2\text{Se}_4$ solid solution single crystals with n-type of conductivity has been produced and studied. Photosensitive surface-barrier structures were produced by heat-treatment of monocrystalline n- $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{InSe}_2$ ($x=0\text{-}20$) plates in air at temperatures near 550°C for $t \approx 25$ min. Then the crystals were cooled down to room temperature at a rate of 300 K/min. As a result, on the $\text{CuInSe}_2\text{-ZnIn}_2\text{Se}_4$ plates homogeneously colored layers of purple were formed. After heat treatment the formed layers were removed from all sides except one. Studies of the stationary current-voltage characteristics have shown that surface-barrier structures have rectifying properties. Rectification coefficient was in the range of ~ 2 to 7. Best rectifying properties are typical for the structures based on $\text{CuInSe}_2\text{-ZnIn}_2\text{Se}_4$ with 10–15 mol. % ZnIn_2Se_4 . When illuminated using integral light of halogen lamp, photovoltaic effect was observed. The photosensitivity of the best structures reached $S_u \approx 4$ V/W at $T \approx 300$ K.

Key words: single crystals, surface-barrier structures, current-voltage characteristics, photovoltaic effect.

Стаття надійшла до редколегії
29.10.2013 р.

УДК 621.315.592

Андрій Кевшин

Люмінесцентні властивості халькогенідних стекел, легованих рідкоземельними елементами

У статті досліджено особливості люмінесцентних властивостей халькогенідних склоподібних напівпровідників (ХСН), легованих іонами рідкоземельних елементів (РЗЕ). Вважається, що фотолюмінесценція в таких матеріалах може збуджуватися шляхом прямого перерозподілу заселеності внутрішніх 4f рівнів або збудженням матриці скла світлом з енергією порядку оптичної ширини енергетичної щілини ХСН та її передачею РЗЕ.

Ключові слова: склоподібні сплави, фотолюмінесценція, рідкоземельні елементи.

Постановка наукової проблеми та її значення. Досягнення науки в галузях лазерної техніки й оптоелектроніки висувають у пріоритетні напрями одержання та дослідження стекел, активованих рідкоземельними елементами – неодимом, празеодимом, ербієм, ербієм/ітербієм і т. д. Інтенсивне вивчення люмінесценції ербийвмісних ХСН зумовлене тим, що довжина хвилі найбільш інтенсивного максимуму фотолюмінесценції (ФЛ) іона Er^{3+} (1,54 мкм) потрапляє в мінімум поглинання кварцового оптичного волокна. Інтерес до цих матеріалів пов'язаний також із простим і дешевим способом уведення ербію, порівняно слабким температурним гасінням ербієвої люмінесценції та відсутністю в їх коливальному спектрі високоенергетичних фонів. На сьогодні проблема

дослідження емісії іонів Er^{3+} набула особливого інтересу у зв'язку з інтенсивним розвитком інтегральної оптоелектронної техніки та оптоволоконних систем зв'язку. Однак, незважаючи на значні успіхи, поки що не досягнуті результати, які давали б можливість стверджувати, що етап пошукових досліджень у цій області завершений. До нерозв'язаних відносяться такі принципові питання, як формування оптимального лігандного оточення іона ербію, що підвищує його оптичну активність у склі, підвищення густини введених іонів для одержання оптичного підсилення, оптимізація механізму передачі збудження від напівпровідникової матриці скла до іона ербію, зниження оптичних втрат, у тому числі зумовлених температурним гасінням та ін.

Мета статті – дослідити особливості люмінесцентних властивостей халькогенідних стекел, легованих іонами рідкоземельних елементів.

Завдання цієї наукової розвідки – розглянути схему процесу передачі енергії в халькогенідному склі, легованому іонами рідкоземельних елементів, а також ап-конверсійний та крос-релаксаційний переходи в парі іонів Er^{3+} .

Виклад основного матеріалу й обґрунтування отриманих результатів дослідження. Розвиток волоконно-оптичних ліній зв'язку та лазерної техніки ставить завдання розробки нових перспективних оптичних матеріалів для візуалізації випромінювання різних ІЧ-джерел. Великий інтерес представляють халькогенідні склоподібні напівпровідники (ХСН), активовані рідкоземельними елементами (РЗЕ), що значною мірою пов'язано з ефективністю випромінювальної рекомбінації при фотозбудженні носіїв у матриці скла або внутріцентрної фотолюмінесценції (ФЛ) у цих матеріалах у широкому діапазоні температур, включаючи кімнатну температуру. Вважається, що ФЛ у таких матеріалах може збуджуватися двома способами. Перший спосіб, який притаманний також і іншим стеклам з іонами РЗЕ, наприклад оксидним, умовно можна назвати резонансним. Він зумовлений тим, що відбувається перетворення оптичного збудження РЗЕ в люмінесценцію шляхом прямого перерозподілу заселеності внутрішніх $4f$ рівнів. При цьому ХСН є середовищем, у якому розміщені РЗЕ, які, як правило, збуджуються квантами світла, що відповідають видимій області спектра або ділянці, яка до неї примикає. Варто відзначити, що ХСН володіють деякими перевагами порівняно з оксидними системами, а саме більш високим показником заломлення та більш низькою фонною частотою (малою енергією фонного розсіювання), що зумовлює більш високий квантовий вихід люмінесценції.

Другий спосіб полягає в тому, що іони РЗЕ випромінюють ІЧ-світло за умови збудження матриці скла з енергією порядку оптичної ширини енергетичної щілини ХСН та її передачею РЗЕ. Для ХСН величина E_g лежить у видимій або в ближній ІЧ-області, і в цьому випадку оптичні переходи ХСН енергетично перекривають деякі оптичні переходи іонів РЗЕ. Оскільки край оптичного поглинання в ХСН є відносно широким (поширюється на декілька десятків еВ), то, відповідно, смуга збудження може бути також широкою, що робить такі матеріали привабливими для ФЛ.

Одним із найбільш поширених активаторів ФЛ серед рідкоземельних елементів, що використовують для легування склоподібних напівпровідників, є ербій. Це пояснюється тим, що, створюючи волоконні лазери та підсилювачі для телекомунікаційних систем, які працюють у діапазоні 1,53–1,56 мкм (випромінювання в основній «генераційній» смузі), випромінювальні переходи $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ іонів Er^{3+} ($\lambda \approx 1,55$ мкм) лежать в області мінімальних оптичних втрат кварцового скла. Такі переходи спостерігалися багатьма авторами в різних Ер-легованих склоподібних сплавах [1; 7–8].

Збудження ФЛ у ХСН, легованих РЗЕ, розглядають на основі моделі Бішопа, Тернбалла та ін. [5; 9]. Модель заснована на уявленнях Мотта-Девіса-Стрітта (МДС) [6]. Схематично вона представлена на рис. 1 для випадку халькогенідного скла, легованого Er^{3+} .

Власне поглинання світла в області краю Урбаха збуджує електронно-діркову пару в матриці скла. Один із носіїв, на рисунку це дірка, захоплюється безвипромінювально на енергетичний рівень домішкового атома біля атома РЗЕ (або на від'ємно заряджений рівень центра (А) в моделі МДС), змінюючи його зарядовий стан на нейтральний. Рівень нейтрального центра, внаслідок сильної електрон-фононної взаємодії (граткової релаксації), що існує в ХСН, зміщується глибоко в зону, приблизно до середини енергетичної щілини (В). Дірка, яка знаходиться на домішковому нейтральному центрі, може прорекомбінувати випромінювально зі збудженим електроном із зони провідності (перехід E_i), випромінюючи квант світла (власна ФЛ ХСН). Можлива також передача безвипромінювально енергії з рівня В найближчому іону РЗЕ (в нашому випадку Er^{3+}), після чого

рівень дефекту повертається в першопочатковий енергетичний стан, а збуджений іон РЗЕ випромінює квант світла ФЛ (внутрішньоцентрова люмінесценція). У цій моделі важливим моментом є сильна граткова релаксація, що існує в ХСН, яка пояснює великий стоксівський зсув між максимумами поглинання та випромінювання в ХСН, а також передачу енергії іонам РЗЕ. Роль домішкового атома, згідно з моделлю МДС, може також грати РЗЕ.

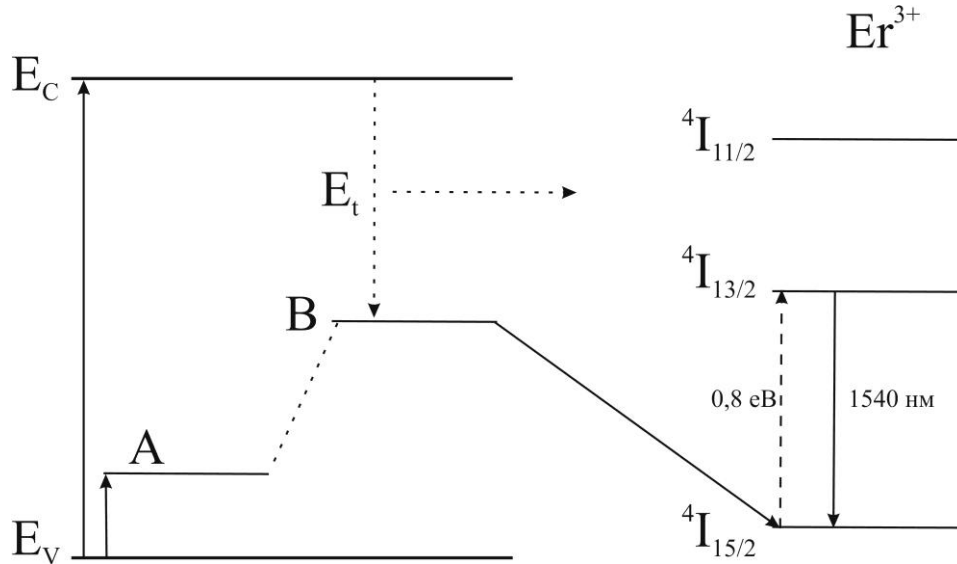


Рис. 1. Схема процесу передачі енергії в халькогенідному склі, легованому іонами Er^{3+}

Інтенсивність люмінесценції залежить від концентрації іонів рідкоземельного елемента. Але при збільшенні концентрації таких іонів у сітці матриці скла ($N \geq 1$ мол. % або більше 10^{18} см^{-3}) утворюються кластери, які складаються з двох і більше іонів [6]. При збудженні активного середовища (оптичній накачці) один зі збуджених іонів у кластері передає свою енергію другому іону. Так виникають різні види взаємодій між сусідніми іонами, що призводять до концентраційного гашення люмінесценції. При цьому і квантовий вихід люмінесценції, і значення часу затухання зменшуються. Пояснюється це явище тим, що при збільшенні концентрації центрів, збудження, які в них виникають, починають мігрувати по ансамблю центрів. Міграція може переносити збудження до тих центрів, які знаходяться поблизу центрів гасіння люмінесценції, що присутні в склі і, відповідно, збільшується ймовірність безвипромінювальних переходів.

Виділяють два основних типи гасіння люмінесценції – лінійне та нелінійне. До лінійного належить концентраційне гасіння на домішках, які грають роль безвипромінювальних центрів рекомбінації. До нелінійного прийнято відносити крос-релаксацію та ап-конверсію.

У парі Er-Er обидва іони можуть знаходитися на метастабільному збудженому рівні ${}^4I_{13/2}$ (рис. 2, до взаємодії), але в кінцевому стані один з іонів після взаємодії може повернутися на основний рівень ${}^4I_{15/2}$, у той час як другий – перейти на більш високий енергетичний рівень ${}^2S_{3/2}$. Далі збудження з рівня ${}^2S_{3/2}$ може релаксувати безвипромінювально (пунктирні стрілки) назад на метастабільний рівень ${}^4I_{13/2}$ або на рівень ${}^4I_{15/2}$ з випромінюванням кванта світла (рис. 2). Це явище носить назву кооперативної ап-конверсії. Залежно від співвідношення значень ймовірностей випромінювальних та безвипромінювальних переходів із рівня ${}^2S_{3/2}$, який виявився збудженим, ап-конверсія виступає або як додатковий канал гасіння (зменшення енергії випромінювання), або як спосіб накачки рівнів із більш високою енергією.

Таким чином, ап-конверсійні процеси знижують квантовий вихід люмінесцентних переходів в іонах Er^{3+} та коефіцієнт корисної дії підсилювача на цих переходах. Оскільки ці процеси сильно залежать від відстані між іонами, то високі концентрації іонів-активаторів значно збільшують негативний ефект, пов'язаний з ап-конверсійним гасінням люмінесценції.

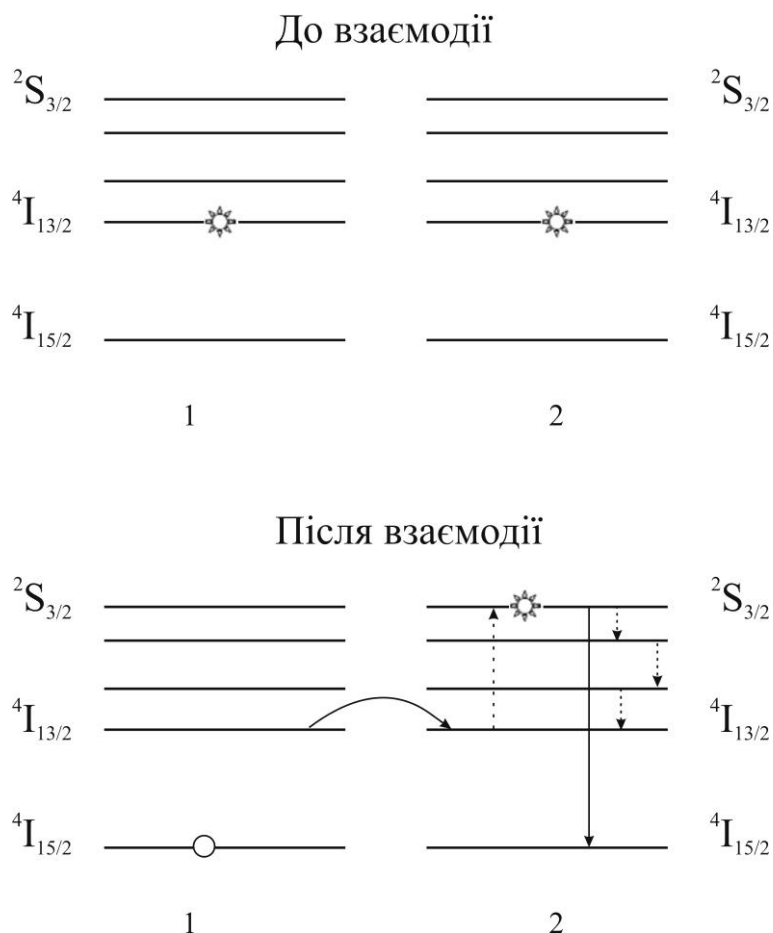


Рис. 2. Ап-конверсійний перехід у парі іонів Er^{3+} . Пунктирними стрілками показані безвипромінювальні процеси, суцільними – випромінювальні. Символ «☼» показує, що цей іон перебуває в збудженому стані

Міграція збудження по іонах Er^{3+} в їх скупченнях може створити додатковий канал безвипромінювальної релаксації в електричних переходах РЗЕ (рис. 3). Термін «міграція збуджень» або просто «міграція» вживають у випадку, якщо передача енергії відбувається між атомами РЗЕ одного типу, при цьому один із них перебуває на метастабільному $^4\text{I}_{13/2}$, а сусідній перебуває в основному $^4\text{I}_{15/2}$ стані (рис. 3). Потім збудження безвипромінювально передається від одного до другого найближчого іона, мігруючи по скупченню РЗЕ (рис. 3). Загальна кількість збуджень у системі зберігається, однак існує ймовірність того, що збудження при переході з іона на іон доходить до іона Er^{3+} , який знаходиться поблизу центрів гасіння люмінесценції, що зменшує загальну кількість збуджень у системі. Ймовірність цього процесу сильно залежить від відстані між іонами і пропорційна $1/r^6$. Такий процес називають крос-релаксацією.

Отже, в кластеризованих світловодах частина іонів ербію завжди знаходиться на основному рівні незалежно від потужності накачки. Це призводить до перепоглинання сигналу, що знижує коефіцієнт підсилення та збільшує коефіцієнт шуму.

Для боротьби з ефектом ап-конверсії, яка виникає при збільшенні концентрації активатора, існує два підходи. Перший полягає в добавці Al, P та лужних металів у матрицю скла. Ці домішки «розрихлюють» сітку скла, що зменшує темп міграції збудження між іонами Er^{3+} і позитивно впливає на розчинність ербію. Так, додаткове легування скла сполукою Al_2O_3 дає змогу і збільшити межу розчинності іонів Er^{3+} у кварцовому склі в декілька раз, і зменшити ймовірність їх кластеризації, яка відповідальна за гасіння люмінесценції [2]. У другому підході використовується низькотемпературний (без проплавлення) синтез скла з газової фази, при якому іони активатора вбудовуються в сітку скла статистично рівномірно і кластери ербію не утворюються [4].

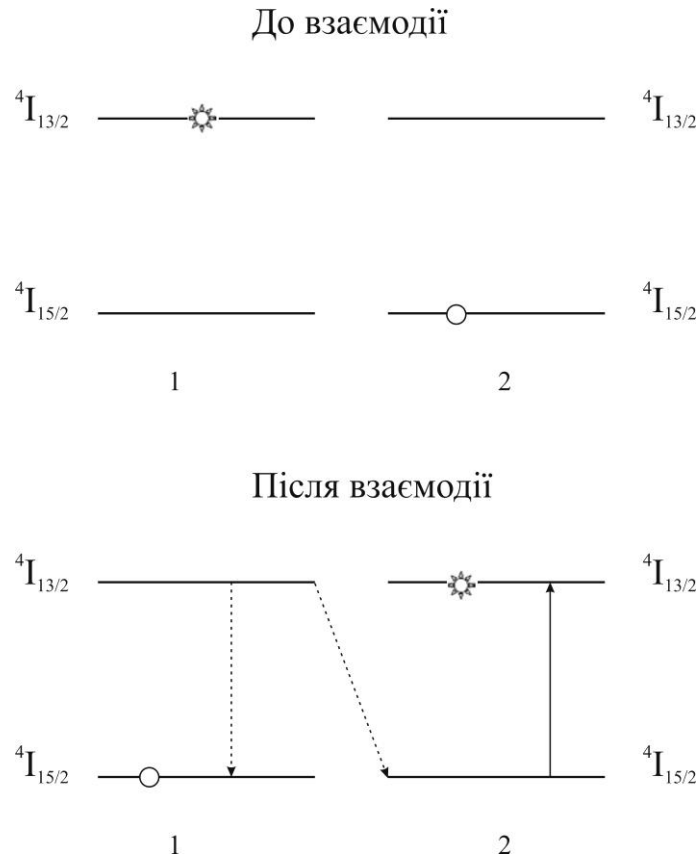


Рис. 3. Крос-релаксація двох іонів ербію. Символ « \star » показує, що цей іон знаходиться в збудженому стані

На рис. 4 представлено спектри фотолюмінесценції в склоподібних сплавах системи (X) (Er_2Se_3) – (100-X) (20 мол.% Ga_2Se_3 – 80 мол.% GeSe_2). Як видно з рис. 4 а, спектри люмінесценції склоподібних сплавів представлено однією смугою випромінювання з максимумом в області $\lambda_m \approx 1530$ нм (0,810 eВ) та напівшириною $\Delta E \approx (0,040-0,045)$ eВ, що майже в 3–4 рази менше за напівширину смуги рекомбінаційної люмінесценції в халькогенідних кристалічних напівпровідниках групи $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$. Негаусова форма смуги випромінювання склоподібного сплаву, очевидно, свідчить про наявність переходів між енергетичними рівнями в іонах Er^{3+} , розщепленими внутрішнім полем склоутворюючої матриці. При цьому зафіксовано концентраційну залежність інтенсивності люмінесценції від вмісту атомів ербію в склі (рис. 4 б).

Як бачимо з рис. 4 б, за великих концентрацій атомів ербію ($X > 0,5$), відбувається сповільнення зростання інтенсивності люмінесценції склоподібних сплавів системи (X) (Er_2Se_3) – (100-X) (20 мол.% Ga_2Se_3 – 80 мол.% GeSe_2). Очевидно, таку особливість концентраційної залежності інтенсивності люмінесценції можна пояснити, врахувавши, що розчинність Er у селенідних стеклах невисока. За концентрації Er, котра наближається до межі розчинності, виникає ефект крос-релаксаційного гасіння за рахунок утворення кластерів, які складаються з двох і більше іонів Er^{3+} . Таке явище також спостерігається в Er-легованому кварцовому склі з концентрацією, що досягає межі розчинності [1]. Коли іони Er^{3+} у кластері (за рахунок опромінення) переходять у збуджений стан, відбувається обмін енергією між ними. Мігруючи по іонах, енергія переноситься до центрів безвипромінювальної рекомбінації. Частина збуджених іонів, передаючи енергію іншим іонам, переходить безвипромінювально в основний стан (інші іони можуть випромінювати світло або релаксувати безвипромінювально). Все це веде до зменшення кількості випромінювальних переходів, що є відповідальними за люмінесценцію з $\lambda_m \approx 1530$ нм.

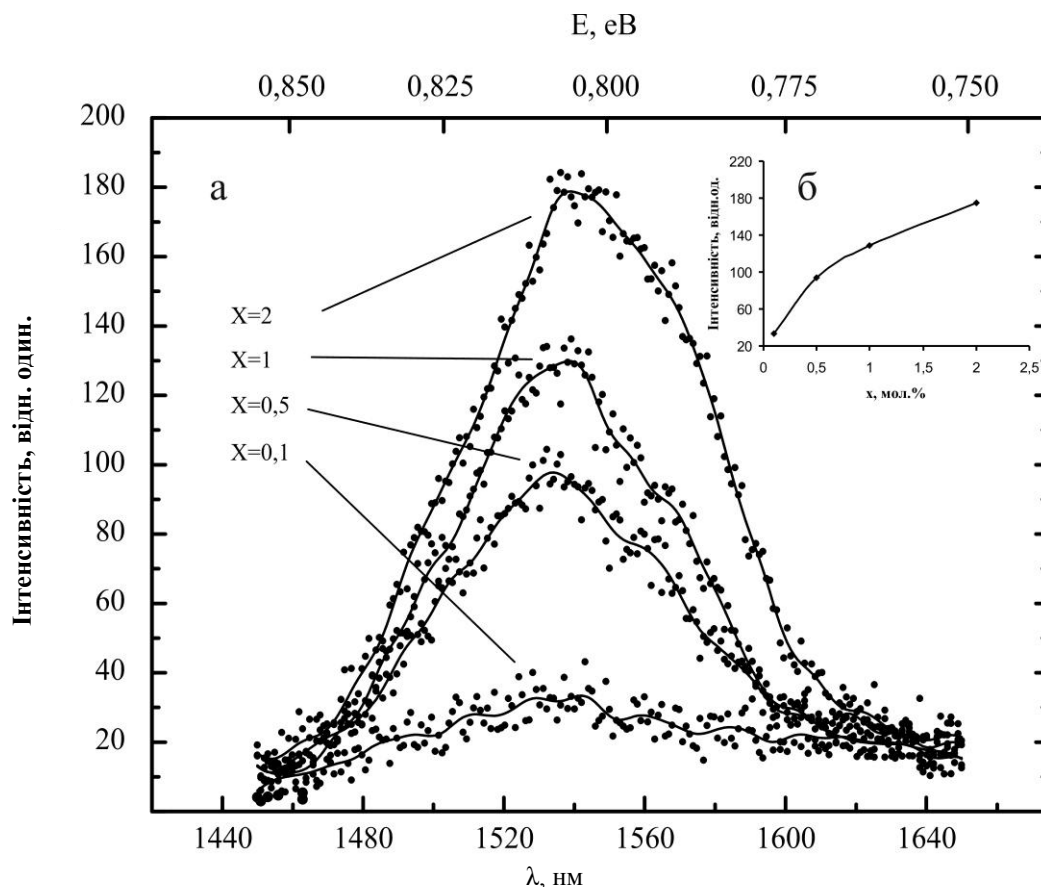


Рис. 4. а) Спектри фотолюмінесценції склоподібних сплавів системи (X) (Er_2Se_3) – (100-X) (20 мол.% Ga_2Se_3 – 80 мол.% GeSe_2); б) залежність інтенсивності люмінесценції в максимумі (~1530 нм) від концентрації Er_2Se_3 , мол.%. Температура вимірювання 298 К

Для вільного іона Er^{3+} випромінювальні переходи в 4f-оболонці в більшості випадків заборонені правилами відбору і можуть реалізовуватись у твердотільних матрицях за умови змішування хвильових функцій електронів 4f-оболонки з хвильовими функціями протилежної кратності. У цьому випадку змішування хвильових функцій забезпечується двома механізмами: взаємодією з електростатичним полем ґратки або сітки матриці скла і тепловими коливаннями атомів. Другим наслідком взаємодії з полем ґратки або матриці скла є штарківське розщеплення енергетичних рівнів рідкоземельного іона. Найбільш стійкий у твердотільній матриці трьохкратно іонізований стан рідкоземельного іона (іон Er^{3+} має електронну конфігурацію $4f^{11}5s^25p^6$, у яку входить одинадцять електронів 4f-оболонки).

Висновки та перспективи подальшого дослідження. Нині є багато експериментальних повідомлень про дослідження структури сульфідних та селенідних халькогенідних склоподібних напівпровідників, а також оптичних властивостей таких стекел, легованих іонами Er^{3+} . Дослідження оптичних властивостей ХСН, легованих іонами ербію, дає змогу зрозуміти особливості процесів передачі енергії іонам активатора, вивчити їх випромінювальні характеристики та можливості застосування таких матеріалів у нелінійній оптиці й оптоелектроніці.

Джерела та література

1. Курков А. С. Эрбиевые волоконно-оптические усилители / А. С. Курков, О. Е. Наний // LIGHTWAVE russian ed. – 2003. – № 1. – С. 14–19.
2. Курков А. С. Непрерывные волоконные лазеры средней мощности / А. С. Курков, Е. М. Дианов // Квантовая электроника. – 2004. – Т. 34, № 10. – С. 881–900.
3. Мотт Н. Электронные процессы в некристаллических веществах / Н. Мотт, Э. Дэвис. – М.: Мир, 1982. – 366 с.

4. Холодков А. В. Особенности фотолюминесценции ионов Er^{3+} в силикатных стеклах, полученных плазмохимическим осаждением в СВЧ разряде при пониженном давлении / А. В. Холодков, К. М. Голант // Журн. техн. физики. – 2005. – Т. 75, № 6. – С. 46–53.
5. Bishop S. G. Excitation of rare earth emission in chalcogenide glasses by broadband Urbach edge absorption / S. G. Bishop, D. A. Tumbull, B. G. Aitken // J. Non-Cryst. Solids. – 2000. – Vol. 266–269, № 2. – P. 876–883.
6. Kenyon A. J. Recent developments in rare-earth doped materials for optoelectronics / A. J. Kenyon // Progress in Quantum Electronics. – 2002. – V. 26, № 4–5. – P. 225–284.
7. Optical properties of Er-doped $\text{Ga}_x(\text{Ge}_{0.3}\text{Se}_{0.7})_{100-x}$ glasses / M. Munzar, C. Koughia, D. Tonchev [et al.] // Opt. Mater. – 2006. – Vol. 28, № 3. – P. 225–230.
8. Photoluminescence and excitation spectroscopy of Er-doped As_2S_3 glass: Novel broad band excitation mechanism / S. Q. Gu, S. Ramachandran, E. E. Reuter [et al.] // J. Appl. Phys. – 1995. – Vol. 77, № 7. – P. 3365–3371.
9. Tumbull D. A. Effect of transition metal co-doping on broad band luminescence excitation mechanism in rare earth-doped chalcogenide glasses / D. A. Tumbull, S. G. Bishop // J. Non-Cryst. Solids. – 1997. – Vol. 213–214. – P. 288–294.

Кевшин Андрей. Люминесцентные свойства халькогенидных стекол, легированных редкоземельными элементами. В статье исследованы люминесцентные свойства халькогенидных стекол легированных ионами редкоземельных элементов. В частности, рассмотрена схема процесса передачи энергии в халькогенидных стеклах, легированных ионами редкоземельных элементов, а также ап-конверсионный и кросс-релаксационный переходы в паре ионов Er^{3+} . Показано, что в стеклах (X) (Er_2Se_3) – (100-X) (20 мол.% Ga_2Se_3 – 80 мол.% GeSe_2) с большим содержанием эрбия, который приближается к пределу растворимости ($X > 0,5$ мол.% Er_2Se_3), возникают скопления атомов Er, которые за счет кооперативной ап-конверсии или кросс-релаксационного тушения ведут к уменьшению внутрицентральной люминесценции.

Ключевые слова: стеклообразные сплавы, фотолюминесценция, редкоземельные элементы.

Kevshyn Andriy. Luminescent Properties of Chalcogenide Glasses Doped With Rare Earth Elements. In this paper the luminescent properties of chalcogenide glasses doped with rare earth elements were investigated. In particular, we consider the scheme of the process of energy transfer in chalcogenide glasses doped with rare-earth elements, as well as up-conversion and cross-relaxation transitions in a pair of Er^{3+} ions. It is shown that in the glasses (X) (Er_2Se_3) – (100-X) (20 mol.% Ga_2Se_3 – 80 mol.% GeSe_2) with high content of erbium, which is approaching the limit of solubility ($X > 0.5$ mol.% Er_2Se_3) clusters of Er atoms occur, that due to the cooperative up-conversion or cross-relaxation damping lead to reduction of the intra-centre luminescence.

Key words: glassy alloys, photoluminescence, rare earth elements.

Стаття надійшла до редколегії
29.10.2013 р.

УДК 621.315.592

**Олексій Новосад,
Неоніла Божко,
Ольга Змій,
Тарас Остапюк,
Людмила Віскунець**

Електричні, гальваномагнітні та термоелектричні властивості твердих розчинів PbSe-AgSbSe_2

Досліджено електропровідність, коефіцієнт Зеебека, концентрація та Холлівська рухливість вільних носіїв заряду у твердих розчинах PbSe-AgSbSe_2 . Установлено тип провідності та розраховано коефіцієнт теплопровідності кристалів PbSe-AgSbSe_2 . Проаналізовано термоелектричну потужність та добротність залежно від складу твердого розчину.

Ключові слова: халькогеніди свинцю, концентрація, Холлівська рухливість, термоелектрична добротність.