

УДК 621.315.592
 © 1991

СПЕКТРОСКОПИЯ ВНУТРИЦЕНТРОВЫХ ПЕРЕХОДОВ И ЭКСИТОНОВ КРИСТАЛЛА $TlGaS_2-Nd_2S_3$

С. Э. Джафарова, Н. А. Рагимова, Г. И. Абуталыбов, Б. А. Натиг

Обнаружено взаимное влияние внутриатомного связанного с $4f-4f$ -электронным переходом между основным ${}^4I_{9/2}$ и возбужденными состояниями ${}^2G_{7/2}$; ${}^4G_{5/2}$ иона Nd^{3+} и экситонного поглощения в монокристаллах $TlGaS_2$, активированных соединением сесквисульфида неодима Nd_2S_3 . На основании температурной, концентрационной зависимости коэффициента поглощения, а также исследований рентгеноструктурного анализа предложена модель возникновения локальных образований Nd^{3+} в $TlGaS_2$.

В последние годы неоднократно сообщалось об исследованиях влияний РЗЭ на электрические, фотоэлектрические и оптические свойства слоистых полупроводников. Для объяснения полученных результатов авторами работ предлагалась модель замещения иона металла РЗЭ ионом $[1-5]$. Однако мы считаем, что подобный механизм замещения маловероятен в условиях атомарного введения РЗЭ, обладающего высокой энергией ионизации. В силу этого легирование слоистых кристаллов следовало бы произвести соединением РЗЭ, атомы которых находятся уже в ионизованном состоянии.

Цель настоящей заметки — показать взаимное влияние оптических свойств РЗЭ и слоистых кристаллов. Сведения о нем до сих пор в литературе отсутствуют.

Общеизвестно, что монокристаллы слоистых соединений — полупроводниковые кристаллы, где атомные взаимодействия в слоях намного сильнее, чем между слоями. Это приводит к сильной анизотропии их свойств, в том числе оптических. Таков монокристалл $TlGaS_2$ из класса слоистых полупроводников $A^{III}B^{III}C_2V^I$ с пространственной группой ${}^4C_{2h}$ и параметрами решетки: $a=b=7.294 \text{ \AA}$, $c=29.9 \text{ \AA}$, $z=16 [6]$. Однако $TlGaS_2$ (с проводимостью p -типа и удельным сопротивлением $\rho \approx 10^8 \div 10^9 \text{ Ом}\cdot\text{см}$ при комнатной температуре) обладает уникальными оптическими свойствами, которые обусловлены собственными дефектами решетки, не свойственными другим кристаллам данного класса. Было обнаружено, что в чистых монокристаллах $TlGaS_2$ при 1.8 К наблюдается красная люминесценция со сложной тонкой структурой [7]. Дальнейшее детальное исследование позволило нам установить, что обнаруженный ЭПР в реальных нелегированных кристаллах $TlGaS_2$ в диапазоне температур 3.8—8.2 К непосредственно связан с парамагнитными 1 центрами Tl^{2+} (концентрация, которых достигает 10^{18} см^{-3}) низкотемпературной люминесценции. Исходя из вышесказанного, в настоящем сообщении приводятся результаты исследований спектров поглощения монокристаллов $TlGaS_2$, активированных соединением сесквисульфида неодима (Nd_2S_3) в широких интервалах энергий (1.7—2.8 эВ) и температур (77—300 К). Отметим, что выбор Nd_2S_3 не случаен. Это обусловлено рядом обстоятельств, связанных оптическими характеристиками данного соединения.

¹ Только для $TlSe$ из класса соединений A^3B^6 обнаружен ЭПР [10].

Ортотормбические кристаллы Nd_2S_3 (пространственная группа $R\bar{3}m$) [8], выращенные методом Бриджмена и обработанные в парах серы при 1200°C , представляют собой образцы желто-зеленого цвета с проводимостью n -типа и $\rho = 1.6 \cdot 10^{10}$ Ом·см. Край фундаментального поглощения совпадает с краем TlGaS_2 и находится при $\lambda = 4750 \text{ \AA}$, что соответствует ширине запрещенной зоны $E_g = 2.61$ эВ при 77 К. Любопытно, что в красной области спектра поглощения Nd_2S_3 располагаются отчетливо группирующиеся в полосы, линии поглощения, связанные с внутриатомными

$4f-4f$ -электронными переходами между основным $^4I_{7/2}$ и возбужденными состояниями $^2G_{7/2}$; $^4G_{7/2}$ иона Nd^{3+} [9]. Совпадение ширины запрещенной зоны и низкотемпературной полосы люминесценции TlGaS_2 и полосы поглощения Nd^{3+} послужило причиной выбора нами в качестве объекта исследования монокристаллических образцов TlGaS_2 , активированных Nd_2S_3 .

Монокристаллы $\text{TlGaS}_2-\text{Nd}_2\text{S}_3$ выращены методом Бриджмена—Стокбаргера с привлечением рентгеноструктурного и термографического анализов для определения параметров решетки и контроля однофазности. Эксперименты выполнены на образцах, содержащих максимально $\sim 10^{19} \text{ см}^{-3}$ концентрации Nd_2S_3 . Для исключения влияния деформационных эффектов образцы прикреплялись к подложке за один конец. Исследования спектров поглощения проводились на решеточном монохроматоре ДФС-24.

На рис. 1 приведена зависимость коэффициента поглощения K от энергии E при температурах 300 и 77 К для кристаллов TlGaS_2 , содержащих различные концентрации Nd_2S_3 , в интервале энергий 1.7—2.8 эВ. В исследуемой области наблюдается линия и широкая полоса поглощения при $E = 2.61$ и 2.10 эВ соответственно. Экситонная линия поглощения при

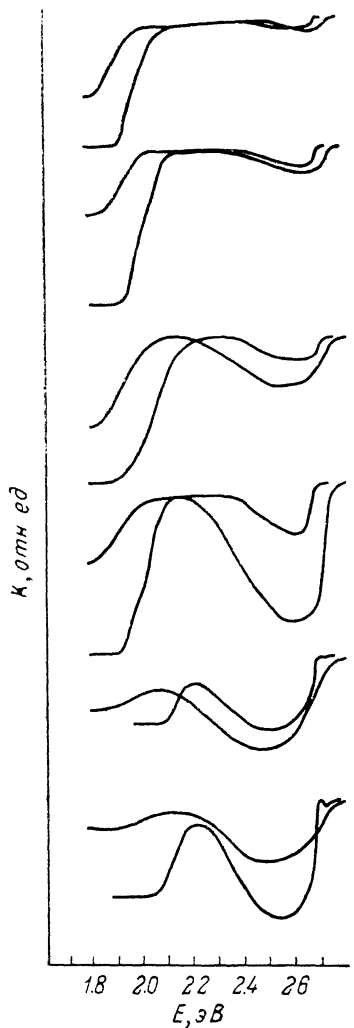


Рис. 1. Спектры поглощения TlGaS_2 , содержащие различные концентрации Nd_2S_3 (концентрация увеличивается снизу вверх). $T = 77$ (нижняя кривая) и 300 К (верхняя кривая).

2.61 эВ и температурная ее зависимость позволяют утверждать, что эта линия в спектре поглощения принадлежит электронному спектру монокристалла TlGaS_2 , а полоса поглощения в области меньших энергий, где коэффициент поглощения сравним с коэффициентом поглощения экситонной линии поглощения ($\sim 10^3 \text{ см}^{-1}$), связана с внутрицентровыми переходами между основным $^4I_{7/2}$ и возбужденными состояниями $^2G_{7/2}$; $^4G_{7/2}$ иона Nd^{3+} [9].

При исследовании зависимости энергетического положения экситонных линий поглощения от температуры для всех находящихся в распоряжении образцов оказалось, что для «чистого» TlGaS_2 при повышении температуры регистрируются коротковолновые сдвиги линий поглощения, а для Nd_2S_3 зависимость ширины запрещенной зоны $E(T)$ имеет такой же вид, как для большинства кристаллов; с ростом температуры структура спектра становится менее резкой и сдвигается в сторону меньших энергий.

Необходимо обратить внимание на тот факт, что в $\text{TlGaS}_2\text{—Nd}_2\text{S}_3$ параллельно с ростом температуры происходит относительное изменение коэффициента поглощения линии и полосы поглощения, что на эксперименте сопровождается изменением цвета монокристалла. Темно-зеленый образец при понижении температуры от 300 до 77 К становится ярко-красным. В этой связи особый интерес вызывает обнаруженная нами зависимость цвета кристалла от его толщины. С ростом толщины зеленый кристалл становится красным, что, как мы полагаем, связано с увеличением числа неодама в направлении прохождения луча.

Наряду с температурной экспериментально обнаружена и сильная концентрационная зависимость коэффициента поглощения.

Нетрудно заметить, что возрастание коэффициента поглощения в низкочастотной области спектра поглощения и увеличение ширины полосы поглощения от 0.2 до 0.5 эВ (при 77 К) тесно связаны с ростом уровня легирования образцов (рис. 1). Но, как видно из рис. 1, лишь до определенной степени легирование образцов соединением Nd_2S_3 способствует усилению экситонных линий поглощения: дальнейший его рост сопровождается заметным уменьшением, а в последующем полным исчезновением экситонного пика поглощения. Эти исследования свидетельствуют о том, что введение редкоземельного соединения в слоистый кристалл (TlGaS_2) приводит к улучшению его структуры в ограниченном интервале концентраций. Данное ограничение можно объяснить следующим образом.

Как известно, кристаллы TlGaS_2 имеют большое количество структурных дефектов. Легирование РЗ соединением приводит к их «залечиванию». Следовательно, при введении Nd_2S_3 в небольших концентрациях можно уменьшить количество структурных дефектов, обусловленных вакансиями и собственными дефектами Tl^{2+} . При $N=0.2$ вес. % происходит почти полное замещение вакансий (это значение совпадает с концентрацией структурных дефектов в кристалле). Дальнейшее увеличение концентрации Nd_2S_3 , $N > 0.2$ вес. % (когда все вакансии замещены) приводит лишь к увеличению дефектности кристалла, а следовательно, к разрушению свободных экситонов либо образованию связанных экситонов. В этом случае в спектре поглощения наблюдается исчезновение пика экситонного поглощения, соответствующего образованию свободных экситонов.

Для объяснения вышеприведенных экспериментальных данных нами предлагается следующая модель $\text{TlGaS}_2\text{—Nd}_2\text{S}_3$, которая в определенной степени позволяет дать взаимно согласующиеся объяснения явлений красной люминесценции и поглощения в исследованных образцах. Структурная и энергетическая модели приведены на рис. 2. Качественно физическую картину можно представить следующим образом.

Кристаллы TlGaS_2 содержат 10^{18} см⁻³ вакансий, обусловленных собственными дефектами решетки. Каждый ион таллия имеет слабую ионную связь с шестью ионами серы, два из которых расположены в верхнем пакетном слое, а четыре — в нижнем. Заряд атома таллия, участвующего в образовании ионной связи, составляет 1/6 электронного на каждую химическую связь с серой. При введении Nd_2S_3 в TlGaS_2 ион Nd^{3+} локализуется в местах вакансий Tl^{1+} , образуя при этом с двумя принадлежащими различным пакетным слоям ионами серы слабую ковалентную связь, а с остальными четырьмя — ионную связь. Если электрон таллия «курсирует» в области между шестью ионами серы, т. е. вероятность нахождения его у каждого иона S составляет 1/6, то для электрона Nd^{3+} она равна 1/4. Данное обстоятельство означает, что межпакетное и межслоевое взаимодействие в кристалле усилится (это подтверждается увеличением механической прочности легированных кристаллов) и это приведет к уменьшению числа дефектных упаковок, связанных со смещением слоев относительно друг друга. Одновременно с введением Nd_2S_3 будет идти другой процесс — «залечивание» дефектов, обусловленных вакансиями серы, что на эксперименте подтверждается не только усилением свободной экситонной линии поглощения, но и обнаружением краевой люминесценции, обусловленной рекомбинационным излучением свободных экситонов.

Описанная модель и энергетические схемы (рис. 2) качественно согласуются с наблюдаемой экспериментальной зависимостью оптических спектров кристаллов от концентрации Nd^{3+} . В монокристаллах $TlGaS_2$, как у большинства широкозонных полупроводников p -типа, возбужденные электроны мгновенно захватываются донорной ловушкой [11] (в $TlGaS_2$ центрами захвата являются собственные дефекты решетки), а неравновесные дырки, оставаясь в валентной зоне, примут участие в проводимости (рис. 2). Захваченные электроны могут рекомбинировать с основными носителями. При этом происходит излучение фотонов с энергией $h\nu \approx 2.0$ эВ. Таким образом, в p - $TlGaS_2$ центрами излучательной рекомбинации являются E_g -уровни. Обнаружить эти переходы в спектре поглощения кристал-

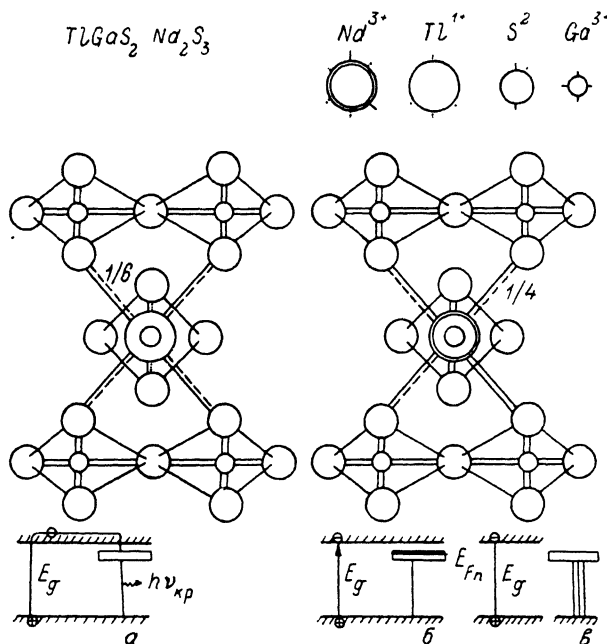


Рис. 2. Фрагменты кристаллической структуры $TlGaS_2$ в плоскости, перпендикулярной оптической оси C , и кристаллической структуры $TlGaS_2-Nd_2S_3$.

Внизу — энергетические схемы. $T=1.8$ (а), 300 (б), 77 К (в).

лов $TlGaS_2$ даже при 1.8 К не удалось. Введение Nd^{3+} приводит к полному тушению красной люминесценции с $h\nu \approx 2.0$ эВ (что указывает на «залечивание» собственных дефектов) и появлению в спектре полосы поглощения с $h\nu \approx 2.0$ эВ, связанной с $4f-4f$ -электронными переходами между основным $^2I_{1/2}$ и возбужденными состояниями $^4G_{7/2}$, $^2G_{7/2}$ иона Nd^{3+} . Причем при понижении температуры вероятность этих переходов сильно возрастает и кристалл становится ярко-красным.

При рентгеноструктурном анализе нами были получены дополнительные линии неизвестной природы, что позволяет допустить мысль о пространственной периодической структуре $TlGaS_2-Nd_2S_3$. Однако отсутствие края фундаментального поглощения Nd_2S_3 даже при высоких уровнях легирования, а также температурной (при 300 К должно наблюдаться расхождение краев $TlGaS_2$ и Nd_2S_3) и концентрационной его зависимости ставит под сомнение данное предположение.

В заключение отметим, что условия проведения экспериментов, по результатам которых делались подобные выводы, не позволили окончательно выявить топологию полученной структуры. Конкретная интерпретация результатов требует спектров ЭПР и дальнейших комплексных экспериментальных исследований при низких температурах.

- [1] Мастеров В. Ф., Романов В. В., Саморуков Б. Е. // ФТП. 1978. Т. 12. № 8. С. 1616—1618.
- [2] Каминский А. А., Саркисов С. Э., Чан Нгок, Денисенко Г. А., Камарзин А. А., Соколов В. В., Клыпин В. В., Маловицкий Ю. П. // Неорг. матер. 1980. Т. 16. № 8. С. 1333—1345.
- [3] Нифтиев Г. М., Тагнев Б. Г., Абушов С. А. // ДАН АзССР. 1983. Т. 39. № 2. С. 25—27.
- [4] Ennen H., Schneidez J., Pomrenke G. // Appl. Phys. Lett. 1983. V. 43. N 19. P. 943—945.
- [5] Абдуллаев Г. Б., Абушов С. А., Брискина Ч. М., Золин В. Ф., Маркушев В. М., Нифтиев Г. М., Тагнев Б. Г. // Квант. электр. 1984. Т. 11. № 3. С. 605—608.
- [6] Isaacs T. I. // J. Cryst. Growth. 1975. V. 29. N 1. P. 121—122.
- [7] Салаев Э. Ю., Абуталыбов Г. И., Агемян В. Ф. // ДАН СССР. 1986. Т. 287. № 2. С. 334—337.
- [8] Sleight A. W., Prewitt C. T. // Inorg. Chem. 1968. V. 7. P. 2282—2288.
- [9] Henderson I. R., Muramoto M. // J. Chem. Phys. 1970. V. 52. P. 2311—2314.
- [10] Абуталыбов Г. И., Агемян В. Ф., Лихолит И. Л., Мастеров В. Ф., Салаев Э. Ю., Штельмах К. Ф. // Письма в ЖЭТФ. 1987. Т. 45. № 9. С. 434—436.
- [11] Рывкин С. М. Фотоэлектрические явления в полупроводниках. М., 1963. 494 с.

Институт физики АН АзССР
Баку

Поступило в Редакцию
12 июля 1990 г.