

УДК 621.315.592

Влияние атомов Nd и гамма-облучения на фотолюминесценцию монокристалла GeS

Р. С. Мадатов, А. С. Алекперов, О. М. Гасанов, Дж. М. Сафаров

Исследованы спектры фотолюминесценции слоистых монокристаллов $Ge_{1-x}Nd_xS$ ($x = 0,005; 0,01$) в широком температурном интервале ($80 \div 300$ К). Изучены влияние атомов Nd в разных концентрациях на спектр фотолюминесценции монокристалла GeS. Проанализированы результаты изменений интенсивности f - f -излучений после гамма-облучения дозами 30 и 100 крад. Найден оптимальный состав и режим облучения для увеличения интенсивности линий Nd в спектре фотолюминесценции монокристалла GeS.

PACS: 72.40.+W, 76.30.Kg, 78.20, 79.60.-i

Ключевые слова: фотолюминесценция, редкоземельный элемент, гамма-облучение, внутрицентровые переходы, спин-орбитальное расщепление, атомные кластеры, рекомбинационные центры.

Введение

Повышенный интерес к слоистым монокристаллам GeS обусловлен возможностями использования их в качестве среды для записи голограмм [1] в устройствах электрической памяти [2, 3], а также для создания на их основе фотоэлектрических датчиков наведения солнечных батарей на Солнце [4]. Уникальное устройство из моносulfида германия, по форме напоминающее цветок, подходит в качестве сырья при производстве солнечных панелей и суперконденсаторов [5].

Одна из актуальнейших задач современной полупроводниковой электроники заключается в разработке эффективных оптоэлектронных приборов. Кристаллический GeS является прямозонным материалом, что благоприятствует получению эффективной межзонной излучательной рекомбинации. Одним из способов создания светоизлучаю-

щих структур на кристаллах заключается в введении в него редкоземельного элемента (РЗЭ).

Анализ проведенных многочисленных исследований показывает, что при облучении малыми дозами (до 10^6 рад) улучшаются физические, в т.ч. рекомбинационные свойства полупроводниковых материалов, приборов и структур [6].

Цель настоящей работы заключается в исследовании влияния примесных атомов Nd и гамма-излучения на спектр фотолюминесценции (ФЛ) слоистого монокристалла GeS и в нахождении способов увеличения интенсивности спектральных линий.

Методика эксперимента

Исследуемые монокристаллы GeS и $Ge_{1-x}Nd_xS$ ($x = 0,005; 0,01$) выращивались методом Бриджмена. Для синтеза поликристаллов использовались следующие материалы: германий с удельным сопротивлением 50 Ом см, сера марки «B5» и неодим марки «Нм-2». Температура плавления поликристаллов была определена дифференциально-термическим анализом на установке Perkinelmer с программным обеспечением. Структура и фазовый состав образцов исследовались на рентгеновском дифрактометре D8 Advance (излучение $\lambda_{CuK\alpha} = 0,1542$ нм) в интервале углов $10^\circ \leq 2\theta \leq 70^\circ$.

Образцы представляют собой пластинки 5×8 мм толщиной около 1 мм с плоскостью, перпендикулярной орторомбической оси c кристалла. Для возбуждения люминесценции использовались

Мадатов Рагим Селим оглы, зав. лабораторией¹.

Алекперов Айдын Сафарбек оглы, доцент².

Гасанов Октай Маирович, доцент².

Сафаров Джалал Миралы оглы, доцент².

¹ Институт Радиационных Проблем НАНА, Азербайджан, 1143, Баку, ул. Б. Вахабзаде, 9.

² Азербайджанский государственный педагогический университет.

Азербайджан, 1000, Баку, ул. У. Гаджибекли, 68.

Тел. +99451 946-57-78.

E-mail: aydin60@inbox.ru, 1959oktay@mail.ru

Статья поступила в редакцию 14 июля 2016 г.

лампы накаливания мощностью 300 Вт через фильтр (водный раствор CuSO_4) и поляризатор. Поляризационные исследования показали, что максимальная интенсивность излучения наблюдается в поляризации $E//a$, поэтому все исследования проводились при данной поляризации.

Регистрация сигнала ФЛ производилась с помощью JnGaAs -диода Hamamatsu (ИК-диапазон) и фотоэлектронного умножителя ФЭУ-62. Спектр ФЛ измерялся в интервале температур $80\div 300$ К с помощью монохроматора МДР-2 и ДФС-13. Регистрация осуществлялась по стандартной схеме с применением синхронного детектора В9-2. В качестве согласующего элемента между приемником и селективным усилителем У2-8 включался малошумящий предусилитель. Температура образцов измерялась платиновым датчиком марки ИС-568А, который находится между кристаллом и азотной ванной криостата.

Образцы облучались гамма-лучами от ^{60}Co до дозы 100 крад при комнатной температуре.

Экспериментальные результаты

В спектре ФЛ нелегированного кристалла GeS при температуре 80 К регистрировались три эквидистантные полосы (рис. 1). С увеличением температуры спектральное положение ничтожно смещается в сторону меньших энергий, интенсивность уменьшается, ширина полос расширяется. А в спектре ФЛ монокристаллов $\text{Ge}_{1-x}\text{Nd}_x\text{S}$ ($x = 0,005; 0,01$) регистрируются узкие линии длиной волны 0,9 мкм и 1,1 мкм, положение которых мало зависит от температуры и обнаруживаются до комнатной температуры. С увеличением концентрации примесных атомов Nd ширина полосы увеличивается, интенсивность значительно уменьшается (рис. 3).

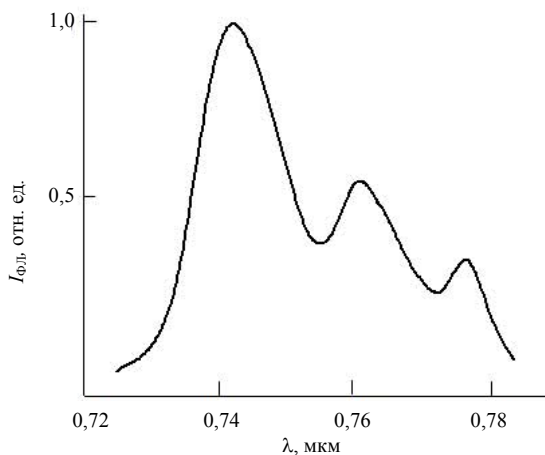


Рис. 1. Спектр фотолюминесценции слоистого монокристалла GeS при 80 К для поляризации $E//a$.

Было установлено, что во многих случаях радиация может служить эффективным технологическим инструментом, который позволяет получить качественные полупроводниковые материалы [7]. Применение радиации в технологических процессах базируется на радиационных эффектах, главным образом, на эффектах смещения. Эффекты смещения приводят к образованию в полупроводнике радиационных дефектов. При облучении кристаллов гамма-квантами вероятность образования смещений в результате непосредственного взаимодействия гамма-кванта с ядром атома очень мала. Смещение в данном случае возникает за счет электронов, образующихся в результате комптон-эффекта.

Первичные радиационные дефекты (междоузельный атом и вакансия) в чистых кристаллах весьма подвижны и при комнатных температурах нестабильны. Радиационные дефекты проявляют себя в полупроводниках как центры рекомбинации, которые образуют уровни в спектре фотолюминесценции. В отличие от примесных дефектов в монокристаллах $\text{Ge}_{1-x}\text{Nd}_x\text{S}$, радиационные дефекты в монокристалле GeS термически неустойчивы. Для обеспечения стабильности параметров полупроводника необходимо провести температурный отжиг выше 250 °С. Подбирая режим облучения и термической обработки в монокристалле GeS , можно вводить отдельные типы радиационных дефектов с термостабильностью.

Наряду с концентрацией примесных атомов на спектр ФЛ соответствующих кристаллов сильно влияет гамма-облучение от ^{60}Co . При облучении до 30 крад интенсивность примесного пика увеличивается $\sim 1,5$ раза. Когда доза облучения достигает 100 крад, интенсивность примесного пика сильно уменьшается и при комнатной температуре не обнаруживается.

Обсуждение результатов

Редкоземельные элементы (РЗЭ), внедренные как примесь в полупроводник, формируют энергетические уровни в запрещенной зоне. Люминесценция этих элементов является внутрицентральной, и спектр представляет набор характеристических линий. Спектральное положение этих линий мало отличается от линий свободных РЗЭ, и для каждого РЗЭ существует свой характеристический спектр. Сильно экранированная $4f$ -оболочка слабо взаимодействует с внутренним кристаллическим полем, поэтому основное расщепление иона происходит в результате спин-орбитального взаимодействия [8]. Оптические переходы в РЗЭ осуществляются между этими расщепленными состояниями, и f - f -излучение в полупроводниковых кристаллах температурно стабильно и

практически не зависит от кристаллической структуры матрицы (рис. 2).

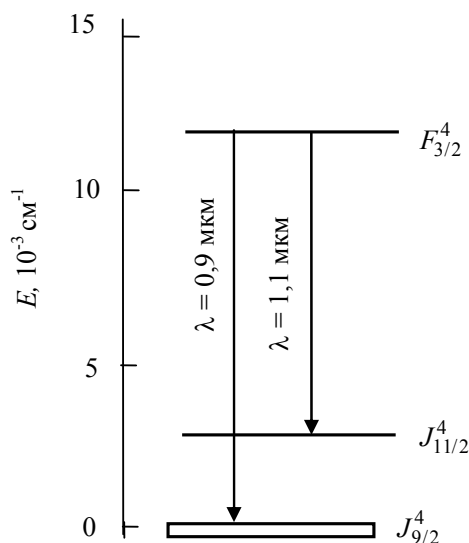


Рис. 2. Оптические переходы Nd^{3+} ионов в полупроводниковых кристаллах [8].

Неодим является одной из активных примесей среди РЗЭ, имеет малую растворимость в полупроводниках и склонен к образованию сложных комплексов и ассоциатов [9]. Образуемый комплекс с неодимом в кристалле GeS является нецентральным и спектр ФЛ, соответствующий переходами между термами $F_{3/2}^4 - J_{9/2}^4$ и $F_{3/2}^4 - J_{11/2}^4$ в области длин волн $\lambda_1 = 0,9$ мкм и $\lambda_2 = 1,1$ мкм, соответственно регистрируются до комнатной температуры. Эффективность этих переходов во многом определяется электронной структурой РЗЭ.

При малой концентрации РЗЭ, Nd можно рассматривать как независимый набор излучающих центров и интенсивность люминесценции будет возрастать с увеличением концентрации РЗЭ. При дальнейшем увеличении концентрации атомов РЗЭ начинается взаимодействие ионов и резонансная передача энергии между ионами. В результате возрастает вероятность безызлучательной потери энергии. Поэтому интенсивность люминесценции РЗЭ спадает с увеличением концентрации Nd^{3+} (см. рис. 3).

Сравнительный анализ дифрактограмм, полученных до и после гамма-облучения (30 крад), показывает, что интенсивность рефлексов увеличивается в 35÷40 раз. Это свидетельствует о том, что под действием гамма-лучей в кристалле образовались атомные кластеры, куда входят и атомы Nd. Во время облучения кристалла малыми дозами (30 крад) увеличиваются размеры и ориентация кластеров, уменьшается плотность энергетических состояний, генерируемых кластерами [10]. Такие состояния являются эффективными центрами ре-

комбинации, вследствие чего увеличивается интенсивность узких линий фотолюминесценции.

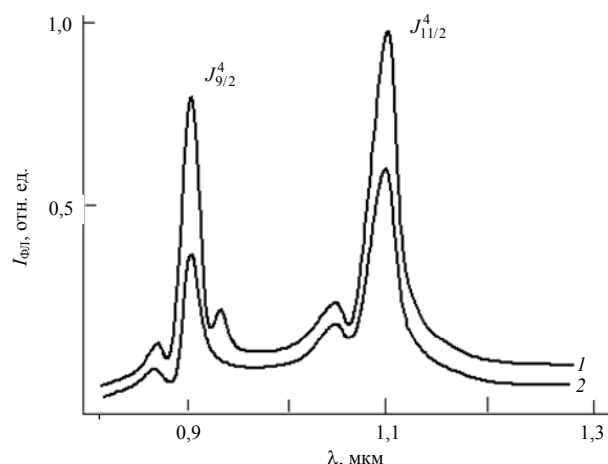


Рис. 3. Спектр фотолюминесценции монокристаллов $Ge_{1-x}Nd_xS$ при $T = 80$ K (после облучения 30 крад). 1 — $Ge_{0,995}Nd_{0,005}S$; 2 — $Ge_{0,99}Nd_{0,01}S$.

Как видно из рис. 4, помимо линий излучения присутствуют также дополнительные линии. Предполагаем, что расщепление под действием гамма облучения связано с образованием ковалентных антисвязанных δ -орбиталей для $4f$ -электронов. Однако для лантаноидов возможность участия $4f$ -электронов в ковалентной связи настолько мала, что в обычных случаях (до облучения) регистрировать практически невозможно. Под действием гамма облучения дозой 30 крад образуются атомные кластеры, в которых ион (Nd^{3+}) и окружающие его лиганды рассматриваются как единые молекулярные образования. Атомные орбитали должны быть заменены молекулярными связывающими и антисвязывающими орбиталями, которые можно получить как линейные комбинации атомных орбиталей.

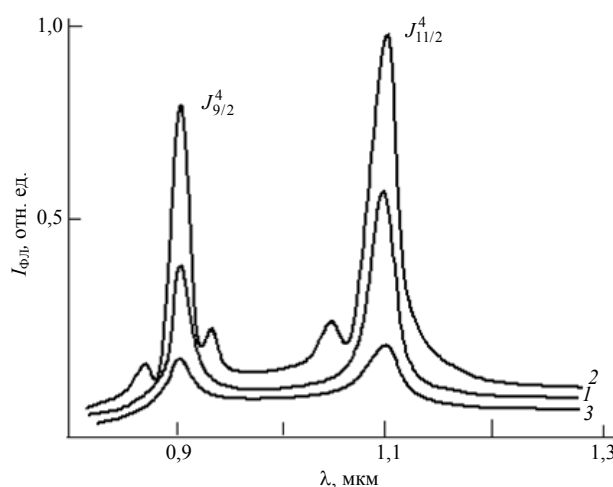


Рис. 4. Спектр фотолюминесценции монокристаллов $Ge_{0,995}Nd_{0,005}S$ при $T = 80$ K: 1 — до облучения; 2 — после облучения 30 крад; 3 — после облучения 100 крад.

При увеличении дозы гамма-облучения до 100 крад регистрируется уменьшение интенсивности спектральных линий в спектре ФЛ. Одни авторы [11] считают, что причиной уменьшения интенсивности ФЛ является образование эффективного канала безызлучательной рекомбинации в наноразмерных атомных кластерах и с деструкцией излучающих центров. Другой возможной причиной уменьшения интенсивности ФЛ является деструкция люминесцирующей субстанции на поверхности кристалла в процессе гамма-облучения [12].

Заключение

Известно, что редкоземельные примеси являются центрами излучательной рекомбинации в полупроводниковых матрицах. Монокристаллический GeS является прямозонным материалом, что позволяет получить эффективную излучательную рекомбинацию. Неодим является одной из активных примесей в лазерных материалах. Регистрированные спектры обусловлены переходами с возбужденного $^4F_{3/2}$ терма на нижележащие $^4J_{9/2}$ и $^4J_{11/2}$ при 0,9 мкм и 1,1 мкм соответственно. Люминесценция возникает за счет внутрицентровых переходов между спин-орбитально расщепленными $4f$ -состояниями, принадлежащими Nd, которые находятся в кристаллическом поле.

Эффективность $f-f$ -излучения увеличивается при малых (0,5 %) концентрациях примесных атомов Nd и малых дозах (30 крад) гамма-облучения. При таких оптимальных условиях рекомбинационные излучения при 0,9 и 1,1 мкм регистрируются до комнатной температуры, и это позволяет создавать оптоэлектронные приборы на основе GeS:Nd и использовать их в системах волоконно-оптических линий связи.

ЛИТЕРАТУРА

1. Блецкан Д. И., Таран В. И., Сичка М. Ю. // УФЖ. 1976. № 9. С. 1436.
2. Блецкан Д. И., Копинец И. Ф., Погорецкий П. П., Салькова Е. Н., Ченур Д. В. // Кристаллография. 1975. № 20. С. 1008.
3. Мадатов Р. С., Алекперов А. С., Гасанов О. М. // Прикладная физика. 2015. № 4. С. 11.
4. Chun Li., Yang H., Yayafri P. S., Yifei Yu and Lingon Cao // ACSNaNo. 2012. No. 9. P. 8868.
5. Yong I. Ch and others // Chemical Communications. 2013. No. 49. P. 4661.
6. Мак В. Т. // Письма в ЖТФ. 1989. № 12. С. 17.
7. Спеддинг Ф. Х., Даан А. Х. // Редкоземельные металлы. — М.: Металлургия. 1965.
8. Мастеров В. Ф., Захаренков Л. Ф. // ФТП. 1990. № 4. С. 610.
9. Мастеров В. Ф. // ФТП. 1993. № 9. С. 1435.
10. Мак В. Т., Буковский В. Е., Рахмин М. Я. // ФТТ. 1989. № 9. С. 251.
11. Астрова Е. В., Емцев В. В., Лебедев А. А., Полоскин Д. И., Ременюк А. Д., Рудь Ю. В., Харциев В. Е. // ФТТ. 1995. № 7. С. 1301.
12. Берман Л. С., Пульнер Б. И., Ременюк А. Д., Шикман В. Б. // ФТТ. 1959. № 13. С. 2007.

Influence of Nd atoms and gamma radiation on the photoluminescence of a mono crystal of GeS

R. S. Madatov¹, A. S. Alekperov², O. M. Hasanov², and J. M. Safarov²

¹ Institute of Radiation Problems of ANAS
9B Vakhbazade str., Baku, 1143, Azerbaijan

² Azerbaijan State Pedagogical University
68 U. Gadzhibekli str., Baku, 1000, Azerbaijan
E-mail aydin60@inbox.ru, 1959oktay@mail.ru

Received July 14, 2016

The photoluminescence spectra of single crystals of layered $Ge_{1-x}Nd_xS$ ($x = 0.005; 0.01$) over a wide temperature range (80–300 K) have been investigated. Studied was the influence of N atoms in different concentrations in the photoluminescence spectrum GeS monocrystal. The results of changes in the intensity of radiation $f-f$ after gamma irradiation doses of 30 and 100 krad were analyzed. The optimal composition and exposure mode to increase the intensity of Nd lines in the photoluminescence spectrum GeS single crystal has been found.

PACS: 72.40.+W, 76.30Kg, 78. 20, 79.60.-i

Keywords: photoluminescence, rare earth element, gamma irradiation, intracenter transitions, spin-orbit splitting, atomic clusters, recombination centers.

REFERENCES

1. D. I. Bletskan, V. I. Taran, and M. Yu. Sichko, *Ukrain. Zhurn. Fizl.*, No. 9, 1436 (1976).
2. D. I. Bletskan, I. F. Kopinets, P. P. Pohoretsky, E. N. Salkova, and D. V. Chepur, *Kristallograf.*, No. 20, 1008 (1975).
3. R. S. Madatov, A. S. Alekperov, and O. M. Hasanov, *Prikl. Fiz.*, No. 4, 11 (2015).
4. Li. Chun, H. Liang, P. S. Gayatri, Yu. Yifei and Cao Linyou, *ACS Nano*. No. 10, 8868 (2012).
5. J. Ch. Yong and others, *Chemical Communications*. No. 49, 4661 (2013).
6. V. T. Mack, *Technical Physics Letters Journal*, No. 12, 17 (1989).
7. F. H. Spedding, A. H. Daane, *The Rare Earth*. (New York and London. 1959).
8. V. F. Masterov and L. F. Zakharenkov, *Semiconductors*, No. 4, 610 (1990).
9. V. F. Masterov, *Semiconductors*, No. 9, 1435 (1993).
9. V. T. Mack, V. E. Bukovsky, and M. J. Rahmin, *Phys. Solid. State*, No. 9, 251 (1989).
10. E. V. Astrova, V. V. Emtsev, A. A. Lebedev, D. I. Poloskin, A. D. Remenyuk, U. V. Rud, and V. E. Harziev, *Phys. Solid. State*, No. 7, 1301 (1995).
11. L. S. Berman, B. I. Pulner, A. D. Remenyuk, and V. B. Shikman, *Phys. Solid. State*, No. 13, 2007 (1959).