

УДК 621.315.592

К вопросу о механизме влияния легирования редкоземельными элементами на фотолюминесценцию монокристаллов соединений A_3B_6 со слоистой структурой

А. Ш. Абдинов, Р. Ф. Бабаева

Бакинский государственный университет, г. Баку, Республика Азербайджан

Исследовано влияние легирования редкоземельными элементами (Gd, Ho, Dy) на фотолюминесценцию (ФЛ) монокристаллов селенидов индия и галлия. Установлено, что при рассмотренных условиях ($T = 77-300$ К) легирования редкоземельными элементами (РЗЭ) с $N_{REE} = 10^{-5}-10^{-1}$ ат. % существенно меняются характеристики и параметры ФЛ указанных кристаллов. Однако эти изменения почти не связаны с материалом вводимой примеси РЗЭ, а обусловлено лишь изменением свойств самого полупроводника. Предполагается, что в зависимости от N_{REE} меняются как межслоевые связи, так и степени структурных и пространственных дефектов в изучаемых образцах.

Монокристаллы полупроводниковых соединений A_3B_6 со слоистой структурой, в частности моноселенида индия и галлия, уже долгие годы привлекают внимание исследователей как перспективные материалы для оптоэлектроники и подходящие объекты для изучения люминесцентных явлений в твердых телах.

К настоящему времени в этих кристаллах обнаружены почти все виды люминесценции (фото-, электро- и катодолуминесценция) [1—4] и исследовано влияние различных внешних и внутрикристаллических факторов на эти явления. В ряде работ [5—7] сообщается также о значительном влиянии легирования РЗЭ на фотолюминесцентные свойства этих кристаллов. Однако полная картина механизма влияния легирования РЗЭ на ФЛ в них почти не ясна и нуждается в подробном исследовании.

Представленная работа посвящена изучению особенностей фотолюминесценции моноселенидов индия и галлия, легированных различными редкоземельными элементами (гадолинием, гольмием и диспрозием). Такой выбор типа примесей связан как с хорошей освоенностью технологий введения их в изучаемые материалы в достаточно широком диапазоне изменения процентного содержания, так и с возможностью выявления механизма влияния этих элементов на фотолюминесценцию в кристаллах соединений A_3B_6 со слоистой структурой, так как структура этой группы редкоземельных элементов (лантаноидов), помимо общих, характеризуется и специфическими индивидуальными особенностями (электронная структура Gd отличается от электронной структуры Ho и Dy [8]). Не исключаются и возможности выявления при проведенных исследованиях новых особенностей фотолюминесценции монокристаллов селенидов индия и галлия с примесями указанной группы РЗЭ.

Изучаемые кристаллы InSe<РЗЭ> и GaSe <РЗЭ> с различным содержанием введенной примеси ($N_{REE} = 0-10^{-1}$ ат. %) выращивались методом Бриджмена. Легирующие материалы (различные РЗЭ) вводились в шихту перед началом синтеза. Как синтез, так и выращивание осуществлялось строго по применяемым в работах [6, 9, 10] режимам. Образцы с необходимыми размерами срезались из крупных монокристаллических слитков InSe<РЗЭ> и GaSe <РЗЭ> путем скалывания. Толщина образцов вдоль оси «С» кристалла не превышала 50 мкм, а поперечные размеры варьировались в пределах $(3-8) \times (3-8)$ мм². Как возбуждение, так и регистрация фотолюминесцентного излучения осуществлялось в направлении оси «С» кристалла (в направлении, перпендикулярном естественным слоям). Поскольку естественные слои моноселенидов индия и галлия обладают зеркальной поверхностью, рабочие поверхности образцов после скалывания не подвергались дополнительным механическим и химическим обработкам.

Исследования проводились в диапазоне температуры $T = 77-300$ К на универсальной установке со специальной вычислительной техникой, собранной на базе монохроматоров МДР-12У или МДР-23. Разрешающая способность измерительной установки при этом была не хуже ~ 1 мэВ. Возбуждение ФЛ в кристаллах InSe<РЗЭ> и GaSe <РЗЭ> осуществлялось с помощью лазеров типа ЛГН-208 Б ($\lambda = 6328 \text{ \AA}$) и ЛГИ-21 ($\lambda = 5371 \text{ \AA}$), соответственно.

Исследования проводились в диапазоне температуры $T = 77-300$ К на универсальной установке со специальной вычислительной техникой, собранной на базе монохроматоров МДР-12У или МДР-23. Разрешающая способность измерительной установки при этом была не хуже ~ 1 мэВ. Возбуждение ФЛ в кристаллах InSe<РЗЭ> и GaSe <РЗЭ> осуществлялось с помощью лазеров типа ЛГН-208 Б ($\lambda = 6328 \text{ \AA}$) и ЛГИ-21 ($\lambda = 5371 \text{ \AA}$), соответственно.

Экспериментально снимались спектры фотолюминесцентного излучения изучаемых кристаллов с различным процентным содержанием введенной примеси при $T = 77$ К (рис. 1), зависимость яркости основной линии излучения от

температуры (рис. 2), спектры возбуждения фотолюминесценции при $T = 77$ К (рис. 3), а также зависимость яркости основной линии фотолюминесцентного излучения от содержания вводимой примеси при $T = 77$ К (рис. 4).

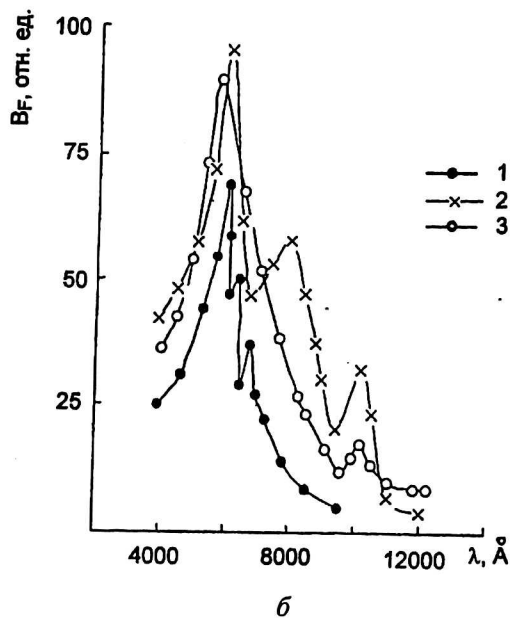
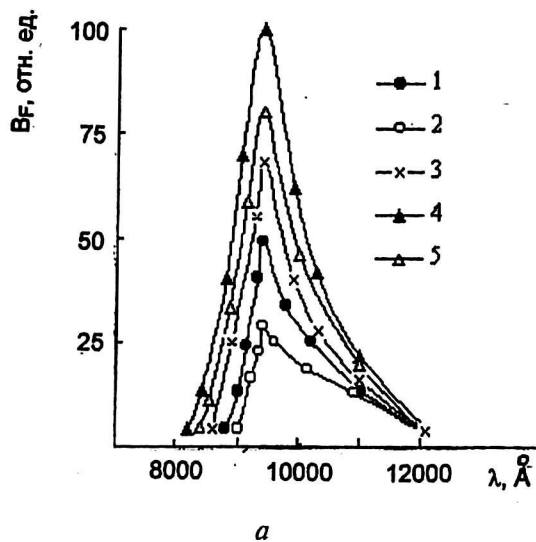


Рис. 1. Спектральное распределение фотолюминесценции при $T = 77$ К в монокристаллах:
 а — $\text{InSe}\langle\text{Dy}\rangle$ с N_{REE} , ат. %: 1 — 0; 2 — 10^{-5} ; 3 — 10^{-4} ; 4 — 10^{-3} ; 5 — 10^{-2} ;
 б — $\text{GaSe}\langle\text{Dy}\rangle$ с N_{REE} , ат. %: 1 — 0; 2 — 10^{-3} ; 3 — 10^{-2}

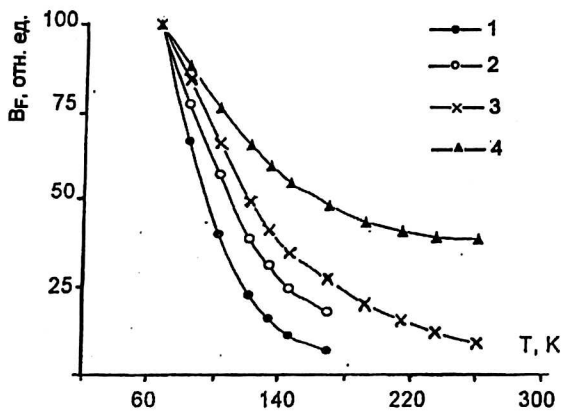
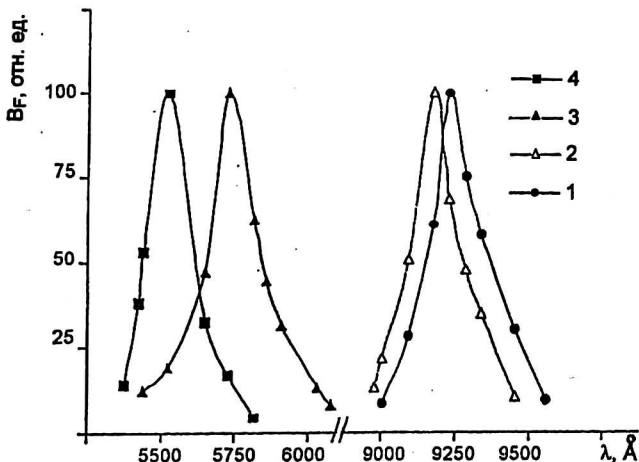


Рис. 2. Температурная зависимость яркости основной линии фотолюминесценции в монокристаллах $\text{InSe}\langle\text{P39}\rangle$ (кривые 1 и 2) и $\text{GaSe}\langle\text{P39}\rangle$ (кривые 3 и 4) при $\lambda = \lambda_0$:
 N_{REE} , ат. %: 1, 3 — 0; 2, 4 — 10^{-3}

Рис. 3. Спектры возбуждения линии фотолюминесценции в монокристаллах $\text{InSe}\langle\text{P39}\rangle$ (кривые 1 и 2) и $\text{GaSe}\langle\text{P39}\rangle$ (кривые 3 и 4) при $T = 77$ К:
 N_{REE} , ат. %: 1, 3 — 0; 2, 4 — 10^{-3}



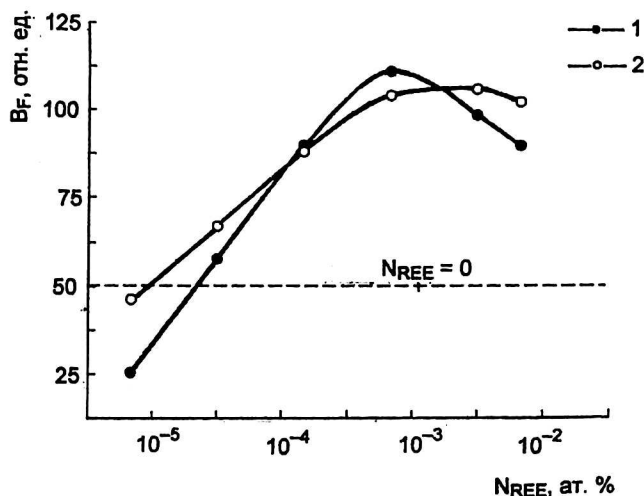


Рис. 4. Зависимость яркости основной линии фотолюминесценции от содержания вводимой примеси РЗЭ в кристаллах InSe<PЗЭ> (кривая 1) и GaSe<PЗЭ> (кривая 2) при $T = 77 \text{ K}$; $\lambda = \lambda_0$

Обнаружено, что все указанные характеристики почти не зависят от материала вводимой в изучаемые кристаллы РЗЭ. Для всех рассмотренных РЗЭ (Gd, Ho и Dy) при прочих одинаковых условиях ход соответствующих кривых в пределах ошибки измерения совпадает, наблюдаются небольшие отличия лишь в численных значениях отдельных величин.

Установлено, что спектры фотолюминесценции для всех изучаемых кристаллов InSe<PЗЭ> более или менее просты — состоят лишь из од-

ного основного максимума при $\lambda = 9380 \text{ \AA}$ и охватывают область ближней ИК-области спектра ($\lambda = 9000\text{--}12\,400 \text{ \AA}$). С ростом содержания вводимой примеси (N_{REE}) полуширина полосы фотолюминесценции заметно сужается, а длина волны, соответствующая максимуму спектра, почти не меняется.

В отличие от кристаллов InSe<PЗЭ>, спектры фотолюминесценции кристаллов GaSe <PЗЭ> имеют сложную структуру. Причем структура спектра ФЛ заметным образом зависит от содержания вводимой примеси. В нелегированных специально кристаллах GaSe спектр ФЛ состоит

из основного ($\lambda_0 = 5900 \text{ \AA}$) и двух дополнительных (при $\lambda_1 = 6000 \text{ \AA}$ и $\lambda_2 = 6100 \text{ \AA}$) максимумов. С ростом N_{REE} структура спектра фотолюминесценции подвергается изменению: при $N_{\text{REE}} \leq 10^{-3}$ ат. %, помимо основного (при $\lambda = 6000 \text{ \AA}$), наблюдаются еще и два дополнительных (в районах $\lambda = 8000\text{--}9000 \text{ \AA}$ и $\lambda = 10\,000\text{--}10\,500 \text{ \AA}$, соответственно) максимума, а при $N_{\text{REE}} \geq 10^{-3}$ ат. %, помимо основного (при $\lambda = 5500 \text{ \AA}$), — лишь один дополнительный (при $\lambda = 10\,000 \text{ \AA}$) максимум. Как следует из

сказанного, в кристаллах GaSe<PЗЭ> с ростом N_{REE} слегка смещается и положение основного максимума.

Для установления механизма передачи энергии ионам РЗЭ в изучаемых кристаллах с помощью излучения перестраиваемого импульсного лазера нами снимались также спектры возбуждения линий фотолюминесценции. Оказалось, что наблюдаемый в ходе исследований длинноволновой части спектра возбуждения резкий спад соответствует краю фундаментального поглощения исследуемого кристалла (InSe и GaSe, соответственно). При легировании РЗЭ максимум спектра смещается в более коротковолновую сторону.

Следует отметить, что в отличие от спектра возбуждения фотолюминесценции в спектрах поглощения изучаемых кристаллов A_3B_6 <PЗЭ> отсутствуют полосы, соответствующие резонансным полосам.

В обеих группах кристаллов InSe<PЗЭ> и GaSe <PЗЭ> яркость фотолюминесценции (яркость основной линии излучения) с ростом содержания вводимой примеси меняется не монотонно — сначала (при относительно малых N_{REE}) яркость фотолюминесценции (V_F) увеличивается, а далее (при более высоких N_{REE}) уменьшается.

Интересным оказался и ход кривых температурной зависимости яркости фотолюминесценции — для обеих групп материалов с ростом температуры V_F уменьшается сначала (при относительно невысоких температурах) довольно быстро, а далее (при более высоких температурах) относительно слабо.

Переходя к обсуждению полученных результатов, прежде всего следует отметить, что обнаруженное влияние легирования РЗЭ на фотолюминесценцию в кристаллах соединений A_3B_6 со слоистой структурой не связано непосредственно с электронной структурой (конфигурацией) введенной примеси. Это объясняется тем, что несмотря на отличия электронной конфигурации Gd от двух других используемых нами РЗЭ

(Но и Dy), полученные при прочих одинаковых условиях, результаты почти не отличаются.

В обеих группах легированных кристаллов основная линия фотолюминесценции по своему энергетическому положению соответствует излучательному распаду прямых свободных экситонов с $n = 1$, а дополнительные слабые пики, обнаруженные в кристаллах GaSe<PЗЭ>, — излучательному распаду непрямых свободных экситонов и излучению с участием примесных состояний, соответственно.

Изменение формы спектра фотолюминесценции в изучаемых кристаллах соединений A_3B_6 при легировании PЗЭ, по-видимому, обусловлено возбуждением носителей заряда через уровни PЗЭ, что и приводит к смещению максимума спектра в более коротковолновую область.

Обнаруженные отличия спектров фотолюминесценции и поглощения объясняются тем, что в исследуемых кристаллах, наряду с эффективно люминесцирующими центрами, существуют и “потушенные” центры, проявляющиеся только в спектрах поглощения.

Своеобразный ход кривых температурной зависимости яркости фотолюминесценции, а также наличие длинноволновой части спектра излучения могут объясняться влиянием существующих в изучаемых кристаллах неконтролируемых мелких примесных уровней ($\epsilon_i \approx \epsilon_c - 0,15$ эВ и $\epsilon_i \approx \epsilon_v + 0,20$ эВ в InSe<PЗЭ> и GaSe <PЗЭ>, соответственно). В частности, эти примеси приводят к длинноволновому хвосту спектров излучения и начальному резкому (экспоненциальному) спаду яркости фотолюминесценции с температурой. В последнем случае при росте температуры происходит термическая ионизация примесных центров, что сопровождается экспоненциальным уменьшением интенсивности.

Что касается зависимости яркости фотолюминесцентного излучения от содержания введенной примеси, то нами предлагается следующее качественное объяснение.

При легировании монокристаллов соединений A_3B_6 со слоистой структурой редкоземельными элементами из группы лантана ионы последних вследствие относительно малого радиуса могут войти как в естественные слои, так и в межслоевое пространство. В первом случае примеси PЗЭ или замещают вакансии атомов третьей группы (In или Ga), или же занимают междоузлия. Во втором случае атомы редкоземельного элемента выступают в качестве интеркалянта, и происходит интеркаляция изучаемых кристаллов соединений A_3B_6 со слоистой структурой редкоземельными элементами. Хотя при всех рассмотренных нами условиях могут иметь места оба явления, однако доминирования того или другого прежде всего зависит от различных факторов, в том числе от количества введенной в шихту атомов редкоземельного элемента. В частности, исходя из совокупности получен-

ных экспериментальных результатов, можно предполагать, что при относительно малых содержаниях примеси PЗЭ, входя в естественные слои, накапливаются вокруг случайных скоплений исходных дефектов. В результате этого увеличиваются степени как пространственной, так и структурной неоднородности изучаемых кристаллов. Естественно, что это в свою очередь будет уменьшать интенсивность краевой фотолюминесценции в изучаемых легированных образцах относительно исходного. В частности, при средних концентрациях введенной примеси ионы PЗЭ, входя в естественные слои, уже начинают распределяться по всему объему кристалла и замещают внутри естественных слоев вакансии элемента третьей группы. Вследствие этого, во-первых, уменьшается количество структурных дефектов вакансионного типа, во-вторых, занимающие вакансии двухвалентные атомы PЗЭ, находясь в различных слоях, образуют между соседними естественными слоями более сильные по сравнению со связью Ван-дер-Ваальса ковалентные связи. Это приводит к залечиванию структурных дефектов или к упорядочению изучаемых образцов, так как ковалентные связи препятствуют сдвигу соседних естественных слоев относительно друг друга в процессе выращивания. При этом происходит рост степени упорядоченности слоев кристаллов соединений A_3B_6 со слоистой структурой и яркости краевого излучения. При более высоких содержаниях введенной примеси избыточные (нерастворенные в естественных слоях) атомы PЗЭ начинают входить в межслоевое пространство, что приводит к ослаблению сил межслоевых связей и вызывает сдвиг соседних естественных слоев относительно друг друга. Именно это приводит к уменьшению интенсивности фотолюминесценции.

Следует отметить, что пространственная неоднородность и зависимость степени этой неоднородности в слоистых кристаллах соединений A_3B_6 от уровня легирования PЗЭ показаны в работах [10—12]. Можно предполагать, что длинноволновая часть спектра фотолюминесценции и резкий температурный спад яркости ФЛ, помимо неконтролируемых примесей, могут быть связаны и с этими неоднородностями.

Л и т е р а т у р а

1. Ахундов Г. А. Электролюминесценция монокристаллов GaSe// Оптика и спектроскопия. 1965. Т. 18. № 4. С. 743—745.
2. Курбатов Л. Н., Дирочка А. И., Бакуменко В. Д., Ковалюк З. Д. Фотолюминесценция монокристаллов InSe// ФТТ. 1970. Т. 12. № 11. С. 3634—3637.
3. Ахундов Г. А., Абдинов А. Ш., Мехтиев Н. М., Кязымзаде А. Г. Электролюминесценция монокристаллов селенида индия// Оптика и спектроскопия. 1975. Т. 38. № 5. С. 952—954.
4. Муцинской В. П., Караман М. И. Оптические свойства халькогенидов галлия и индия. — Кишинев: Изд-во “Штиинца”, 1973. — 114 с.

5. Курбатов Л. Н., Дирочка А. И., Бритов А. Д., Власов А. Н., Мочалкин Н. Н., Сороко-Новицкий Н. В. Стимулированное излучение моноселенида индия при электронном возбуждении// ФТП. 1971. Т. 5. № 3. С. 563—567.
6. Dzhaferova S. Z., Raqimova N. A., Abutalibov G. I. et al. Effect of Doping on Exciton States in InSe and GaSe Lamellar Semiconductors// Phys. Stat Sol. A. 1991. V. 128. P. 235—242.
7. Абдинов А. Ш., Алиев В. К., Бабаева Р. Ф., Егорова Л. Н., Садыгов Т. И. Фотолюминесценция монокристаллов InSe:Dy// ДАН Азербайджана. 1998. Т. 54. № 3—4. С. 51—53.
8. Спайс Дж. Химическая связь и строение. — М.: Мир, 1966. — 430 с.
9. Abdinov A. Sh., Guseinov A. G., Nurullayev Yu. G., Sadychov O. M. The Influence of Gadolinium Doping on Switching

Effect in Indium Selenide Crystals// Phys. Stat. Sol. A. 1989. V. 116. P. 173—177.

10. Абдинов А. Ш., Бабаева Р. Ф. “Переходная” релаксация темнового тока в чистых и легированных кристаллах селенида индия// Неорг. материалы. 1994. Т. 30. № 3. С. 339—341.

11. Абдинов А. Ш., Бабаева Р. Ф. Накопление слабых световых сигналов и спектральная память в монокристаллах InSe<Dy>// Там же. 1995. Т. 31. № 7. С. 896—898.

12. Абдинов А. Ш., Бабаева Р. Ф., Джафаров М. А., Рзаев Р. М., Рагимова Н. А. Влияние легирования диспрози-ем на фотоэлектрические свойства монокристаллов селенида галлия// Там же. 1999. Т. 35. № 4. С. 410—412.

To the question on the mechanism of influence of doping by the rare earth elements on the photoluminescence of A_3B_6 compounds monocrystals of layered structure

A. Sh. Abdinov, R. F. Babayeva

Baku state university, Baku, Republic of Azerbaijan

The influence of doping by the rare-earth elements (Gd, Ho, Dy) on the photoluminescence (PL) of the monocrystals of Indium and Gallium selenides have been investigated. It is established, that under the considered conditions ($T = 77-300$ K) doping by rare-earth elements with $N_{REE} = 10^{-5}-10^{-1}$ at. % essentially changes the characteristics and parameters of the photoluminescence of the specified crystals. However, these changes almost are not connected with a material of an entered REE impurity, and are caused only by changes of the properties of the semiconductor. It is assumed, that depending on N_{REE} varies both interlayer bonds and the degree of the structural and spatial defects in the investigated samples.