

ЭКСИТОННОЕ И ВНУТРИАТОМНОЕ ПОГЛОЩЕНИЕ В МОНОКРИСТАЛЛАХ $TlGaS_2$ АКТИВИРОВАННЫХ Nd_2S_3

С.З. Джафарова, Н.А. Рагимова, Г.И. Абуталыбов

Обнаружено взаимное влияние экситонного и внутриатомного поглощений в монокристаллах $TlGaS_2$ активированных соединением сесквисульфида неодаима (Nd_2S_3). Предложена модель возникновения локальных образований Nd^{3+} в $TlGaS_2$.

Ранее было обнаружено ¹, что в чистых монокристаллах $TlGaS_2$ при 1,8 К наблюдается красная люминесценция со сложной тонкой структурой. Дальнейшее детальное исследование позволило нам установить, что обнаруженный ЭПР в реальных нелегированных кристаллах $TlGaS_2$ в диапазоне температур $3,8 \div 8,2$ К непосредственно связан с парамагнитными центрами Tl^{2+} (концентрация которых $\sim 10^{18} \text{ см}^{-3}$) низкотемпературной люминесценции. Исходя из этого, нами в настоящем сообщении приводятся результаты исследования спектров поглощения монокристаллов $TlGaS_2$ активированных соединением сесквисульфида неодаима (Nd_2S_3) в широких интервалах энергий ($1,7 \div 2,8$ эВ) и температур (77–300 К).

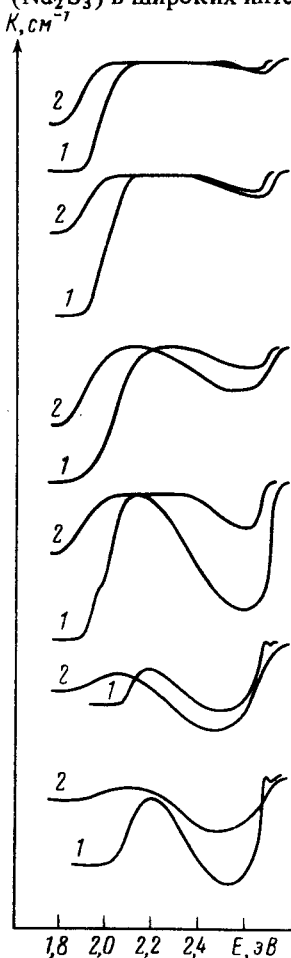


Рис. 1

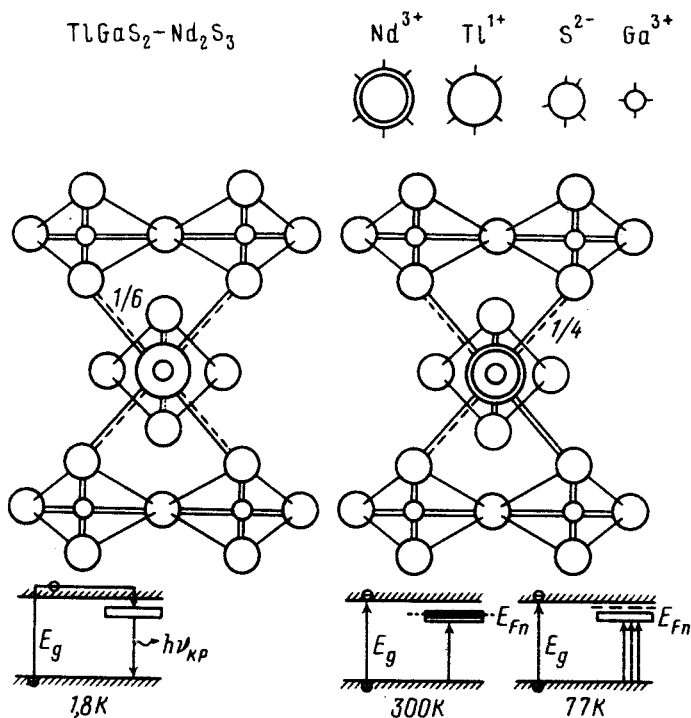


Рис. 2

Рис. 1. Спектры поглощения $TlGaS_2$ содержащих различных концентраций Nd_2S_3 (концентрация увеличивается снизу вверх): 1 – 77 К, 2 – 300 К

Рис. 2. а – Фрагмент кристаллической структуры $TlGaS_2$ в плоскости перпендикулярной оптической оси С. б – Фрагмент кристаллической структуры $TlGaS_2-Nd_2S_3$. Ниже приведены энергетические схемы

Кристаллы $\text{TlGaS}_2\text{--Nd}_2\text{S}_3$ выращены методом Бриджмена—Стокбаргера с привлечением рентгеноструктурного анализа для определения параметров решетки. Максимальная концентрация Nd_2S_3 составляла $\sim 10^{19} \text{ см}^{-3}$. Монокристаллы TlGaS_2 кристаллизуются в тетрагональной структуре (пространственная группа $C_4^{2, 3}$) с параметрами $a = b = 7,29 \text{ \AA}$; $c = 29,9 \text{ \AA}$; $z = 16$. Nd_2S_3 — образец желто-зеленого цвета с проводимостью n -типа и удельным сопротивлением $\rho = 1,6 \cdot 10^{10} \text{ Ом} \cdot \text{см}$. Край фундаментального поглощения находится при $\lambda = 4750 \text{ \AA}$ и совпадает с краем фундаментального поглощения TlGaS_2 , что соответствует ширине запрещенной зоны $E_g = 2,61 \text{ эВ}$ при 77 К. В красной области спектра ⁴ поглощения отчетливо наблюдаются линии поглощения связанные с внутриаионными $4f - 4f$ -электронными переходами между основным ⁴ $I_{9/2}$ и возбужденными состояниями ² $G_{7/2}$; ⁴ $G_{5/2}$ иона Nd^{3+} . Исследования спектров поглощения проводились на решеточном монохроматоре ДФС-24.

Результаты эксперимента приведены на рис. 1, показывающем зависимость коэффициента поглощения K от энергии E при температурах 300 и 77 К в кристаллах TlGaS_2 содержащих различные концентрации Nd_2S_3 . Наиболее характерными особенностями зависимостей поглощения кристаллов являются следующие:

1. Обнаружение экситонных линий поглощения кристалла TlGaS_2 и широкой полосы поглощения связанной с внутриаионными переходами Nd^{3+} .

2. С понижением температуры до 77 К наблюдается: а) смещение края и полосы поглощения в противоположные стороны, точнее, в длинноволновую и коротковолновую области спектра соответственно; б) относительное изменение интенсивностей линий поглощения, что на эксперименте сопровождается изменением цвета монокристалла. Если образец темно-зеленого цвета, то при 77 К становится ярко красным.

3. Обнаружение сильной концентрационной зависимости коэффициента поглощения. С ростом концентрации Nd_2S_3 : а) относительная интенсивность линии поглощения в низкочастотном участке спектра явно возрастает; б) энергетическое расстояние между линиями поглощения увеличивается от 2,1 – 2,3 эВ до 2,0 – 2,5 эВ при 77 К.

Для объяснения вышеприведенных экспериментальных данных нами предлагается следующая модель $\text{TlGaS}_2\text{--Nd}_2\text{S}_3$, которая взаимно согласованно описывает красную люминесценцию и поглощение — два свойства кристалла тесно связанные между собой. Схема этой модели приведена на рис. 2. В системе происходит следующий цикл процессов: при введении редкоземельного соединения Nd_2S_3 в TlGaS_2 Nd^{3+} ион локализуется в местах вакансии Tl^{1+} (10^{18} см^{-3}) находящегося с шестью ионами S^{2-} в слабой связи (2 иона серы сидят в верхнем пакетном слое, 4 — в нижнем), образуя с двумя принадлежащими различным слоям ионами серы слабую ковалентную, а с остальными четырьмя ионную связи. Данное обстоятельство означает, что межпакетное и межслоевое взаимодействие в кристалле усилится и будет соответствовать уменьшению числа дефектных упаковок связанных со смещением их относительно друг друга. Параллельно с введением Nd_2S_3 будет идти другой процесс: залечивание дефектов, обусловленных вакансиями серы, что на эксперименте подтверждается усилением экситонной линии поглощения и обнаружением краевой люминесценции, обусловленной рекомбинационным излучением свободных экситонов.

Данная модель и приведенные на рис. 2а, б энергетические схемы качественно согласуются с экспериментальной зависимостью $K(E)$.

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

Литература

2. *Müller D, et al.* Zur Structur ternäus chalkogenides des Thalliums mit Alimunium Gallium und Indium., Zs. Naturforsch., 1974, 29B, 117.
3. *Isaacs T.I., Feichtner I.D.* J. Sol. St. Chem., 1975, 14, 260.
4. *Henderson I.R., Muramoto M.* J. Chem. Phys., 1970, 52, 2311.

Институт физики
Академии наук Азербайджанской ССР

Поступила в редакцию
29 мая 1990 г.
