

Влияние примесей редкоземельных элементов на фотолюминесценцию стеклообразного Ge_2S_3

© А.А. Бабаев, И.К. Камиллов[¶], З.В. Вагабова, С.М. Султанов, А.М. Асхабов, Е.И. Теруков*, И.Н. Трапезникова*

Институт физики Дагестанского научного центра Российской академии наук, 367003 Махачкала, Россия

* Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук, 194021 Санкт-Петербург, Россия

(Получена 23 декабря 2002 г. Принята к печати 27 декабря 2002 г.)

Проведено исследование фотолюминесцентных свойств в интервале 4.2–300 К стеклообразного Ge_2S_3 , легированного редкоземельными элементами La, Ce, Gd. Показано, что примеси не создают новых уровней, ответственных за излучение. Оценены изменения основных параметров спектра возбуждения и излучения в зависимости от концентрации и рода примесей.

Исследования влияния примесей на фотолюминесценцию (ФЛ) халькогенидных стеклообразных полупроводников (ХСП), направленные на выяснение энергетического спектра локализованных состояний, природы и механизма излучательной рекомбинации, приводились и ранее в ряде экспериментальных работ, например [1–3]. Однако разнообразие, а иногда и противоречивость существующих данных указывают на недостаточную ясность представлений в этом важном вопросе и стимулируют дальнейшие исследования.

В настоящее время интенсивно проводят технологические работы и исследуются примеси редкоземельных элементов (РЗЭ) в аморфных гидрированных пленках, сульфидах и окисульфидах редкоземельных элементов.

Эти исследования преследуют цель: создание нового класса активных сред — оптоэлектронных приборов, работающих в инфракрасной области спектра с различными вариантами накачки. Достижению этой цели способствуют и исследования, в которых прослеживается связь между составом материала и природой центров, ответственных за излучательную рекомбинацию, и квантовым выходом люминесценции.

В настоящей работе приведены результаты исследования влияния примесей РЗЭ на ФЛ в ХСП. Можно было ожидать, что благодаря специфике своей электронной структуры атомы примеси РЗЭ создадут примесные излучательные центры, как это имеет место в кристаллических халькогенидах, оксихалькогенидах РЗЭ, аморфных гидрированных пленках.

Специально не легированные и легированные стекла Ge_2S_3 синтезировались методом прямого сплавления соответствующего количества элементарных компонентов Ge, S с La, Gd, Ce чистоты В-5 в вакуумированных кварцевых ампулах с применением вибрационного перемешивания расплава. Для предотвращения взрыва ампул процесс синтеза осуществлялся в два этапа. Первый этап: ампулы нагревались в трубчатой печи до температуры 1223 К со скоростью 0.1–0.2 К/с с последующей выдержкой при этой температуре 50 ч.

Второй этап: температура печи повышалась до температуры плавления высокотемпературного элемента со скоростью ~ 0.1 К/с и выдерживалась постоянной в течение 20–25 ч. Затем производилась закалка расплава в соленой воде со льдом. Все синтезированные стекла отжигались при 500–530 К на протяжении 20 ч для снятия механических напряжений. Атомное содержание La, Gd составляло 0.1–0.2 ат%, Ce — 0.1–1.0 ат%.

Критерием стеклообразного состояния материалов служили отсутствие линий на дебаеграммах, диффузный характер рассеяния рентгеновского излучения, отсутствие микровключений и неоднородностей при просмотре полированных поверхностей и сколов образцов на микроскопе Neofot.

Стационарное возбуждение люминесценции осуществлялось светом ксеноновой лампы мощностью 1000 Вт. С целью исключения возможного искажения спектров излучения за счет самопоглощения, излучение регистрировалось с той стороны образца, на которую падал возбуждающий свет. Мощность возбуждающего светового пучка не превышала 5 мВт/см. В качестве фотоприемника использовался германиевый фотодиод. Спектры возбуждения люминесценции (СВЛ) записывались в максимуме спектра ФЛ, а люминесценция при возбуждении квантами, соответствующими максимуму СВЛ. Ввиду того что в исследуемых стеклах наблюдается длительное затухание ФЛ в процессе стационарного возбуждения („эффект усталости“ ФЛ), приведенные спектры измерялись после установления квазистационарного состояния излучения, т.е. после того как процессом усталости за время снятия самих спектров можно пренебречь.

Исследовались спектры возбуждения и излучения при $T = 4.2$ К, температурное гашение ФЛ, эффект „усталости“ ФЛ в зависимости от вида и концентрации примеси РЗЭ. Результаты исследования спектров излучения (А) и возбуждения ФЛ (В) стеклообразного Ge_2S_3 как исходного, так и легированного РЗЭ в концентрации 0.2 ат% приведены на рис. 1. Видно, что легирование РЗЭ приводит к гашению ФЛ относительно исходного образца. Степень гашения связана с видом примеси РЗЭ

[¶] E-mail: kamilov@datacom.ru

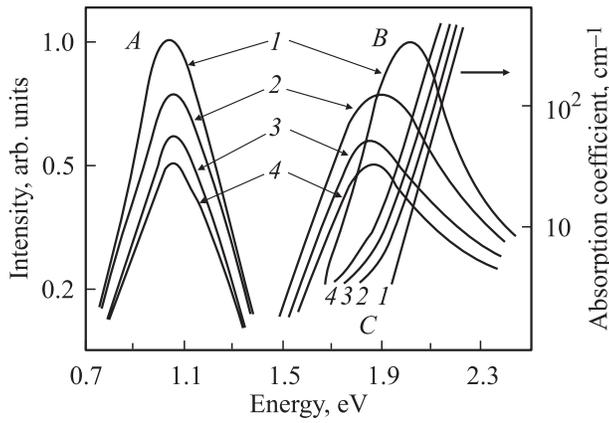


Рис. 1. Спектры излучения (A), возбуждения фотолуминесценции (B) и края поглощения (C) стеклообразного Ge_2S_3 при $T = 4.2\text{ K}$ для образцов: 1 — исходного, 2–4 — легированных редкоземельными элементами: 2 — La, 3 — Ce, 4 — Gd.

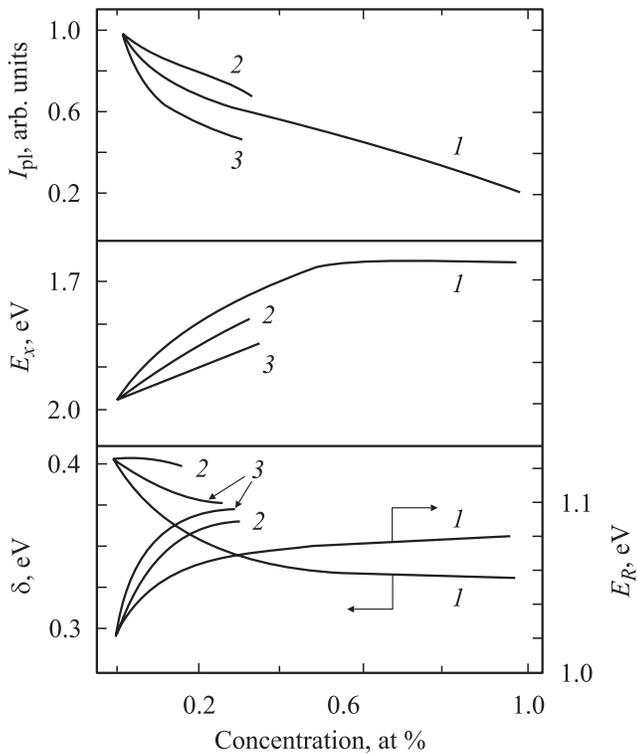


Рис. 2. Зависимости от концентрации примеси редкоземельных элементов основных люминесцентных характеристик стеклообразного Ge_2S_3 : интенсивности фотолуминесценции (I_{pl}); положения максимума спектра возбуждения (E_x) и излучения (E_R); полуширины полосы фотолуминесценции (δ) для образцов, легированных: 1 — Ce, 2 — La, 3 — Gd.

и наибольшая происходит в случае легирования Gd. Спектры излучения легированных РЗЭ образцов (рис. 1, спектры A) смещаются в область больших энергий, а спектры возбуждения (рис. 1, B) — в область меньших энергий по сравнению с нелегированным образцом; полуширина полосы излучения уменьшается.

При возрастании концентрации примеси указанные изменения люминесцентных характеристик увеличиваются (рис. 2). Исследование края оптического поглощения стекол с РЗЭ показало уменьшение крутизны края оптического поглощения и его небольшой сдвиг в сторону малых энергий (рис. 1, C). Так как крутизна края поглощения уменьшается, то небольшой сдвиг в сторону малых энергий в области $\alpha < 10^2\text{ cm}^{-1}$ нельзя трактовать как уменьшение ширины запрещенной зоны.

Исследования эффекта „усталости“ (рис. 3) при $T = 4.2\text{ K}$ показали, что введение РЗЭ в стеклообразный Ge_2S_3 ускоряет этот процесс тем больше, чем больше ионный радиус R_i .

Примеси РЗЭ садятся на оборванные связи халькогена, уменьшают концентрацию оборванных связей (центров с отрицательной корреляционной энергией), в результате чего интенсивность и полуширина спектра излучения уменьшаются. Смещение СВЛ в область меньших энергий связано со сдвигом края оптического

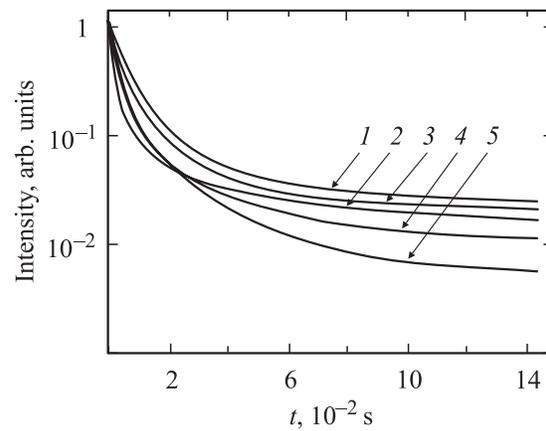


Рис. 3. Длинновременное затухание фотолуминесценции во время стационарного возбуждения („усталость“) в нелегированном (1) и легированных редкоземельными элементами образцах: 2 — La (0.1 at%), 3 — Gd (0.1 at%), 4 — Ce (0.5 at%), 5 — Ce (1.0 at%).

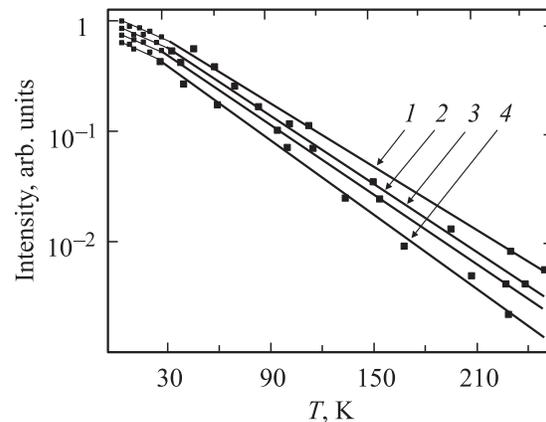


Рис. 4. Температурная зависимость интенсивности фотолуминесценции (I) для образцов: 1 — исходного, 2–4 — легированных в концентрации 0.1 at%: 2 — La, 3 — Ce, 4 — Gd.

поглощения ХСП, легированных РЗЭ, что согласуется с данными работы [4], в которой исследовано влияние РЗЭ на край поглощения стеклообразных As_2S_3 , As_2Se_3 . Отметим, что введение РЗЭ в халькогенидные стекла существенно снижает их стеклообразующую способность, что усиливает неравномерность распределения РЗЭ по объему стекла. Введение примеси РЗЭ свыше 1 ат% приводит к образованию кристаллических блоков халькогенидов РЗЭ с кубической структурой размером ~ 0.5 мкм на поверхности стекла Ge_2S_3 .

Температурное гашение ФЛ (рис. 4) более выражено для примеси РЗЭ с наименьшим R_i . Характеризующие материал значения T_0 в зависимости $I = I_0 \exp(-T/T_0)$, определенные для исходного стекла и образцов, легированных La, Ce, Gd в концентрации 0.1 ат%, равны 35, 34, 33, 28 К соответственно. Прямая пропорциональность между изменением величин T_0 и R_i может свидетельствовать о зарядовом взаимодействии примеси РЗЭ с матрицей стекла Ge_2S_3 .

Полученные результаты показывают, что легирование стекла Ge_2S_3 примесью РЗЭ не приводит к появлению новых полос излучения, которые могли бы быть обусловлены примесными состояниями или состояниями комплексов дефект-примесь. Наблюдаемые изменения за счет РЗЭ полосы ФЛ, присущей исходному нелегируемому Ge_2S_3 , указывают на изменения локальной структуры вблизи собственных излучательных центров.

Работа поддержана РФФИ, проект № 00-05-72031 и ФЦП „Интеграция“, направление 3.2, проект № 96 (2001).

Список литературы

- [1] В.Т. Колмиетс, Т.Н. Мамонтова, А.А. Бабаев. *J. Non-Cryst. Sol.*, **8–10**, 1004 (1972).
- [2] Т.Н. Мамонтова, В.А. Васильев. *Матер. между. конф. „Аморфные полупроводники-80“* (Кишинев, 1980) с. 183.
- [3] S.G. Bishop, V. Strom, E.J. Friebele, P.C. Taylor. *J. Non-Cryst. Sol.*, **32**, 359 (1979).
- [4] Е.М. Распопова, В.А. Маслобоев, Л.И. Полежаева. *Матер. между. конф. „Аморфные полупроводники-78“* (Пардубице, 1978) с. 162.

Редактор Т.А. Полянская

The influence of rare-earth elements impurities on photoluminescence of Ge_2S_3 glass

A.A. Babaev, I.K. Kamilov, Z.V. Vagabova,
S.M. Sultanov, A.M. Askhabov, E.I. Terukov*,
I.N. Trapeznikova*

Institute of Physics of Dagestan Scientific Center,
Russian Academy of Sciences,
367003 Makhachkala, Russia
* Ioffe Physicotechnical Institute,
Russian Academy of Sciences,
194021 St. Petersburg, Russia

Abstract The photoluminescence properties of Ge_2S_3 glass doped by rare-earth La, Ce, Gd impurities have been studied in 4.2–300 K temperature range. It is shown that these impurities do not introduce new levels responsible for the radiation process. Changes in basic parameters of both excitation and radiation spectra as functions of the impurity composition and concentration are evaluated.