

ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ В ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ  $TlIn_{1-x}Ln_xS_2$  ( $Ln - Gd, Er$ )

С.Х. АГАЕВА, Н.Г. ДАРВИШОВ, А.М. ПАШАЕВ

Институт Физики АН Азербайджана

370143, Баку, пр. Г. Джавида, 33

(Поступило 14.02.96)

Исследована фотолюминесценция в твердых растворах  $TlIn_{1-x}Gd_xS_2$  и  $TlIn_{1-x}Er_xS_2$ . В обоих кристаллах при возбуждении светом из области  $\lambda^{max}=390-600$  нм наблюдается одна полоса с максимумом  $\lambda=890$  нм, который с ростом  $x$  полностью исчезает. В твердых растворах  $TlIn_{0,99}Gd_{0,01}S_2$  при возбуждении светом из области  $\lambda=320-390$  нм при  $T=300$  К появляется широкая полоса излучения с несколькими максимумами. Эта полоса связана с внутривалентными переходами ионов  $Gd^{2+}$ .

Фотолюминесценция (ФЛ) в соединении  $TlInS_2$  изучена в работах [1-3]. При слабом собственном возбуждении обнаружена ФЛ только в инфракрасной (ИК) области спектра [1], а при интенсивном лазерном возбуждении наблюдается как прямая излучательная рекомбинация, так и через примесные центры [2,3].

По результатам работ [4,5], в системе  $TlInS_2 - TlLnS_2$  (где  $Ln - Gd, Er$ ) образуются твердые растворы  $TlIn_{1-x}Gd_xS_2$  ( $0 < x < 0,1$ ) и  $TlIn_{1-x}Er_xS_2$  ( $0 < x < 0,08$ ).

В настоящей работе исследуется ФЛ в твердых растворах  $TlIn_{1-x}Gd_xS_2$  ( $0 \leq x < 0,04$ ) и  $TlIn_{1-x}Er_xS_2$  ( $0,001 < x \leq 0,01$ ) на основе  $TlInSe$ . Исследования ФЛ проведены на монокристаллических образцах  $TlIn_{1-x}Gd_xS_2$  ( $x=0; 0,01; 0,02; 0,03; 0,04$ ) и  $TlIn_{1-x}Er_xS_2$  ( $x=0; 0,001; 0,01$ ) выращенных методом Бриджмена-Стокбаргера в интервале температур 80-300 К в стационарном режиме [6]. Источниками возбуждения служили лампы ДКСЭЛ-1000 и 1000-5. В качестве оптических приборов использовались соответствующие фильтры и монохроматор СПМ-2 и ИКС-12.

При возбуждении твердых растворов  $TlIn_{1-x}Gd_xS_2$  ( $x=0; 0,01; 0,02; 0,03; 0,04$ ) и  $TlIn_{1-x}Gd_xS_2$  ( $x=0; 0,001; 0,01; 0,02$ ) светом 390-600 нм при  $T=80$  К наблюдается одна полоса излучения с максимумом 1,4 эВ (полоса В) и полушириной  $\Delta E=0,36$  эВ, интенсивность которой уменьшается с ростом  $x$  и наконец при  $x=0,04$  и  $x=0,02$  обоих кристаллов полностью исчезает (рис.1а). Максимум спектра возбуждения данной полосы соответствует 475 нм ( $E_{max}^{abs}=2,61$  эВ), а полуширина ее  $\Delta E=0,56$  эВ и не зависит от состава твердых растворов. С увеличением температуры полоса В полностью гасится (рис.2а, кривые 1,2), температурная зависимость интенсивности подчиняется правилу Мотта, по которому найдены энергии активации примеси равные 0,11 эВ и 0,15 эВ для составов  $x=0; 0,01$  и 0,02  $TlIn_{1-x}Gd_xS_2$  и 0,15 эВ для составов  $x=0,001$  и 0,01  $TlIn_{1-x}Er_xS_2$  соответственно (рис.2б, кривые 1,2). Стоксовый сдвиг для красной люминесценции равен  $E_s=1,24$  эВ. Изменение интенсивности возбуждающего излучения в несколько раз не влияет на спектральный состав ФЛ.

Возбуждение  $TlIn_{0,99}Gd_{0,01}S_2$  светом 320-380 нм при 300 К приводит к появлению интенсивной широкой полосы излучения с максимумом 2,26 эВ (Б - желтая полоса) и узкой - с максимумом 2,56 эВ (А - голубая полоса), а также полосы с пиком 1,98 эВ (Г - полоса). При увеличении  $x$  полосы В и Г смещаются в длинноволновую сторону спектра (рис.1б), тогда как полоса А почти не меняется. Для состава  $x=0,04$  полоса Б со

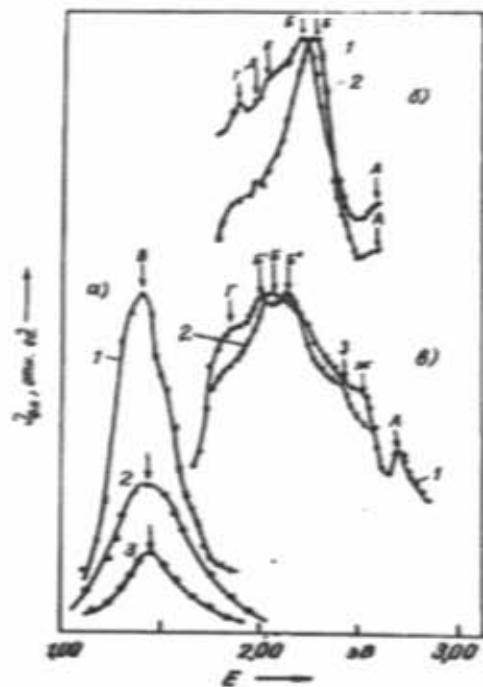


Рис. 1. Спектр излучения в кристаллах  $TlIn_{1-x}Gd_xS_2$  и  $TlIn_{1-x}Er_xS_2$

- а) при возбуждении светом длины волны  $\lambda_{exc} = 470$  нм ( $T=85$  К): 1 -  $x=0$ ; 2 -  $x=0,01$ ; 3 -  $x=0,02$
- б) при возбуждении светом длины волны  $\lambda_{exc} = 372$  нм ( $T=293$  К): 1 -  $x=0,01$ ; 2 -  $x=0,04$
- в) при возбуждении светом длины волны  $\lambda_{exc} = 370$  нм ( $T=85$  К): 1 -  $x=0,01$ ; 2 -  $x=0,04$

ответствует 2,20 эВ, а Г - 1,90 эВ, кроме того, в спектре появляются дополнительные пики при 1,98 эВ (Д - полоса) и 2,2 эВ (Е полоса), и растет интенсивность излучения в длинноволновой части спектра. При уменьшении температуры спектр зеленой полосы излучения состава  $x=0,01$ , а также полосы Б и Г смещаются в длинноволновую сторону (красная полоса), а полоса А - в коротковолновую, и при 85 К появляется дополнительная полоса при 2,52 эВ (Ж - полоса) (рис.1в). Аналогичное смещение наблюдается и в спектрах составов  $0,01 < x \leq 0,04$ . Для состава  $x=0,04$  при 85 К полоса А соответствует 2,7 эВ, а Б распадается на две полосы 2,02 эВ (Б' - полоса) и 2,14 эВ (Б'' - полоса). В области 85+300 К температурный коэф-

коэффициент смещения для полосы А составляет

ность полосы А в три раза меньше интенсивности полосы Б и меняется от желтого до красного при уменьшении температуры от 300 К до 85 К. Цвет кристалла соответствует энергии излучения полосы.

Анализ экспериментальных результатов показывает, что полоса В связана с рекомбинацией электронов донорного уровня, отстоящего от С - зоны на 0,1 - 0,15 эВ с дырками акцепторного уровня, находящихся на расстоянии 1,02 эВ. Наличие акцепторных уровней в запрещенной зоне  $PlnS_2$ , расположенных на глубине 1,0+1,4 эВ и создающих примесную зону известно из [8]. Указанный спектр ФЛ излучения наблюдается лишь при слабом собственном возбуждении.

Как отмечено выше, полосы А и Б (а также Г, Ж, Е, Д) наблюдаются лишь при возбуждении кристаллов  $Pln_{1-x}Gd_xS_2$  светом энергии с 3,26 - 3,87 эВ.

Близость энергии полосы А к ширине запрещенной зоны  $PlnS_2$ , значение и знак ее температурного коэффициента смещения показывают, что она связана с прямой рекомбинацией свободных носителей. Но из-за отсутствия полного спектра полосы А точность определения наличия или отсутствия смещения пика А с ростом  $x$  очень низка (рис.16). Учитывая что изменение ширины запрещенной зоны  $Pln_{1-x}Gd_xS_2$  по результатам оптических измерений с ростом  $x$  от 0,01 до 0,05 составляет порядка 0,04 эВ, можно считать, что незначительное смещение полосы А имеет место. Наличие полосы излучения Б лишь в составах с  $x > 0$ , отсутствие температурной зависимости и интенсивности в области температур  $85 K < T < 250 K$  (рис.2, кривые 3,4), рост с увеличением  $x$ , появление тонкой структуры и расширение ее с уменьшением температуры позволяют связать данную полосу с внутризонными переходами ионов  $Gd^{3+}$ . Действительно, энергия возбуждения данного излучения близка к энергии излучения  $Gd^{3+}$  [9]. Этим и объясняется отсутствие данного излучения при возбуждении светом 320+380 нм твердых растворов  $Pln_{1-x}Er_xS_2$  в силу того, что энергия излучения  $Er^{3+}$  соответствует 0,8 эВ [9].

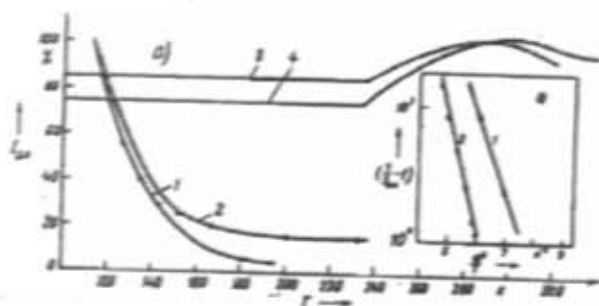


Рис.2. а) Температурные зависимости интенсивностей люминесценции в  $Pln_{1-x}Gd_xS_2$  и  $Pln_{1-x}Er_xS_2$  ( $\lambda_{max} = 470$  нм,  $\lambda_{max} = 890$  нм) в зависимости от состава кристалла: 1 -  $x=0$ ; 2 -  $x=0,01$ ; 3 -  $x=0,01$  для  $Pln_{1-x}Gd_xS_2$  ( $\lambda_{max} = 330$  нм,  $\lambda_{max} = 586$  нм); 4 -  $x=0,04$  для  $Pln_{1-x}Gd_xS_2$  ( $\lambda_{max} = 330$  нм,  $\lambda_{max} = 586$  нм);

б) Зависимость  $I_{\sigma} \left( \frac{1}{J_{\sigma}} - 1 \right)$  от температуры:  
1 -  $x=0$ ; 2 -  $x=0,01$ .

$$\beta_1 = \frac{\Delta h \nu_1}{\Delta T} = -3,5 \cdot 10^{-4} \text{ эВ/К}, \text{ который совпадает с}$$

температурным коэффициентом ширины запрещенной зоны  $PlnS_2$  [7], а температурный коэффициент

$$\text{смещения полосы } \beta_2 = \frac{\Delta h \nu_2}{\Delta T} = -7,2 \cdot 10^{-3} \text{ эВ/К}.$$

Интенсивность полосы Б при уменьшении температуры от 300 К до 240 К сначала уменьшается, а в области 240+100 К остается неизменной. Интенсив-

[1] Э.З. Алиев. Авт. дисс. к. ф. м. н., Баку, 1990, с.21.  
[2] Р.Балтрамонас, А.Жукаускас, Н.Зейналов, Э. Куошис. ФТП, 1983, т.13, № 10, с.1898-1900.  
[3] Teshiro Aral., Jun Aoyebe., Jashiro Maruyama, Scinosuke Onaki, Kerim R. Allakverdiyev and E. Bairatova. J. Appl. Phys. 1993, v.32, s. 32-3, p. 754-756.  
[4] Э.М. Годжаев, Д.Д. Байрамов, С.Д. Мамедов, А.А. Гулиев, Ф.П. Годжаева. Изв. АН СССР, Неорг. матер. 1989, т.25, № 1, с. 21-24.  
[5] С.Х. Агаева, М.Х. Алиева, Э.М. Годжаев. Изв.

АН СССР, Неорг. матер. 1993, т.29, № 2, с.181-182.  
[6] Sh.M. Efendiyev, N.G. Darvishov, V.T. Gabrielyan. Phys. Stat. Sol. (a) 1984, v.86, p.105  
[7] Г.И. Абулалыбов, С.Г. Абдуллаева, Н.М. Зейналов. ФТП, 1986, т.16, в.11, с.2086-2088.  
[8] А.Э. Бахышов, С.Р. Самедов, М. Беньямин, В.Э. Багиев, С. Булес, В.И. Тагиров. ФТП, 1983, т.17, в.3, с.493-496.  
[9] Калинин. Лазерные материалы. Изд. Наука, Москва, 1975, с.256.

S.X. Ağayeva, N.H. Darvışov, A.M. Paşayev

### $Pln_{1-x}Ln_xS_2$ ( $Ln - Gd, Er$ ) BƏRK MƏHLULLARINDA FOTOLÜMİNESENSİYA

$Pln_{1-x}Gd_xS_2$  və  $Pln_{1-x}Er_xS_2$  bərk məhlullarında fotoluminesensiya tədqiq olunmuş və 390-600 nm oblastundakı işıqla həyəcanlandırıldıqda hər iki kristallarda maksimumu  $\lambda = 890$  nm olan bir zolaq müşahidə olunur ki, o da  $x$  artdıqca tamamilə söünür.  $Pln_{0,98}Gd_{0,02}S_2$  bərk məhlulu  $\lambda = 320-390$  nm oblastundakı işıqla həyəcanlandırıldıqda  $T = 300$  K temperaturunda bir neçə maksimumla eyni intensiv şüalanma zolağı aşkar olunmuşdur.

S.Kh. Agaeva, N.G. Darvishov, A.M. Pashaev

PHOTOLUMINESCENCE IN  $TlIn_{1-x}Ln_xS_2$  ( $Ln - Gd, Er$ ) SOLID SOLUTIONS

The photoluminescence in  $TlIn_{1-x}Gd_xS_2$  and  $TlIn_{1-x}Er_xS_2$  solid solutions has been investigated. The only one band with the maximum at  $\lambda=390$  nm which completely disappears with increasing  $x$  has been observed in the both crystals at the excitation with  $\lambda=390-600$  nm. At 300 K in the excitation region of  $\lambda=320-390$  nm a wide intensive radiation band with several maxima has been revealed in  $TlIn_{1-x}Gd_xS_2$  solid solutions. The above band is attributable to intracentred transitions of the  $Gd^{3+}$  ion.

Редактор: Б.Г. Тарус