

ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ КРИСТАЛЛОВ $ZnGa_2Se_4$ и $ZnGa_2Se_4: Mn$

С. Г. АСАДУЛЛАЕВА

*Институт Физики им. академика Г.М. Абдуллаева**НАН Азербайджана**AZ-1143 Баку, пр. Г. Джавида 33*

77-200K temperatur oblastında $ZnGa_2Se_4$ и $ZnGa_2Se_4: Mn$ polikristallarının fotoluminisensiyası tədqiq olunub. ФЛ spektrində $ZnGa_2Se_4$ üçün şüalanma maksimumu 591 nm, $ZnGa_2Se_4: Mn$ üçün 626 nm и 641nm oblastında müşahidə olunub və Mn^{2+} ionunun (${}^4T_1({}^4G) \rightarrow {}^6A_1$, ${}^4E(G) \rightarrow {}^6A_1$ mərkəzdaxili keçidləri ilə, 591nm isə donor-akseptor cütü ilə əlaqədardır.

В интервале температур 77-200 был исследован спектр фотолюминесценции (ФЛ) кристаллов $ZnGa_2Se_4$ и $ZnGa_2Se_4: Mn$. В спектре ФЛ $ZnGa_2Se_4$ обнаружены максимумы при 591 nm, а в спектре - $ZnGa_2Se_4: Mn$ при 626 nm и 641nm. Максимум 626 nm и 641nm обусловлены внутрицентровыми переходами (${}^4T_1({}^4G) \rightarrow {}^6A_1$, ${}^4E(G) \rightarrow {}^6A_1$ иона Mn^{2+}). Максимум 591nm обусловлен донор-акцепторными парами.

In $ZnGa_2Se_4$ and $ZnGa_2Se_4: Mn$ crystals photoluminescence (PL) at T 77÷200K has been investigated. In PL spectrum of $ZnGa_2Se_4$ there has been found out maximum at 591 nm, but in $ZnGa_2Se_4: Mn$ spectrum maxima at 626nm and 641 nm have been revealed. It is established that maximum Mn at 626nm and 641nm is due to transition (${}^4T_1({}^4G) \rightarrow {}^6A_1$ и ${}^4E(G) \rightarrow {}^6A_1$ of Mn ions). Maxima at 591 are due donor-acceptor pair.

ВВЕДЕНИЕ

Соединение $A^2B^3C_4^6$ (где А-двухвалентные катионы Zn, Cd. В-трехвалентные катионы Ga,In,Al, а С-халькогены S,Se,Te) обладают широкими областями прозрачности, высокими значениями нелинейной восприимчивости, двулучепреломлением, оптической активностью, высокой фоточувствительностью и интенсивной люминесценцией. Эти достоинства в сочетании с большой шириной запрещенной зоны E_g (до-4eV) определяют перспективность использования соединений $A^2B^3C_4^6$ в оптоэлектронике [1-4]. Эти кристаллы кристаллизуются в решетках двух типов: а) катионы имеют только тетраэдрическое окружение б) катионы имеют как тетраэдрическое, так и октаэдрическое окружение. [5,6].

Для соединений $ZnGa_2Se_4$ ввиду почти одинаковой рассеивающей способности атомов цинка и галлия нельзя сделать выбор между пространственными группами S^2_4 и D^2_{2d} [1]. Характерным для этой структуры является наличие упорядоченной вакансии в катионной подрешетке. Физические свойства (люминесцентные, оптическое, фотоэлектрические) кристалла $ZnGa_2Se_4$ по сравнению с другими соединениями из группы $A^2B^3C_4^6$, например, $CdGa_2S_4$, $CdGa_2Se_4$ и др. почти не изучены.

Монокристаллы соединений $ZnGa_2S_4: Mn$ и $ZnGa_2S_4: Ni$ выращены методом газотранспортной реакции [7]. Спектры поглощения этих кристаллов были измерены в области длины волны 400-3000nm при температуре 298 K. Значение запрещенной зоны для $ZnGa_2S_4$, $ZnGa_2S_4: Mn$ и $ZnGa_2S_4: Ni$ имеет соответственно значение 3,25 эВ, 3,21эВ и 3,15эВ. В кристалле $ZnGa_2Se_4: Mn$ на спектрах поглощения наблюдается три максимума (2,3эВ, 2,55эВ и 2,66эВ), которые связаны с переходами ${}^6A_1 \rightarrow {}^4E$, ${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_2$ и ${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_1$ иона Mn^{2+} .

Раман-спектры кристаллов $ZnGa_2Se_4$ и $MnGa_2Se_4$ исследованы в работе [8]. Полупроводники с нормальной шпинельной структурой шириной запрещенной зоной (~4,5eV) могут быть использованы как прозрачные электроды в оптоэлектронных приборах.

Введение Mn^{2+} в кристалл $ZnGa_2O_4$ увеличивает [9] интенсивность излучения электролюминесценции. Показано, что тонкие пленки на основе $ZnGa_2O_4: Mn$ имеет излучение с максимумом 505nm, что связано с переходом ${}^4T_1 \rightarrow {}^6A_1$ иона Mn^{2+} .

В настоящей работе представлены результаты исследований фотолюминесценций (ФЛ) в поликристаллах $ZnGa_2Se_4$ и $ZnGa_2Se_4: Mn$.

ПОЛУЧЕНИЕ СОЕДИНЕНИЯ $ZnGa_2Se_4$ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для синтеза соединения $ZnGa_2Se_4$ использовались исходные компоненты Zn, Ga и Se, которые в стехиометрическом соотношении загружались в ампулу и откачивались до 10^{-4} мм.рт.ст. Затем ампула помещалась в предварительно нагретую печь до 900-1000 °C. При температуре 800-900 °C начиналась бурная реакция. По мере прохождения реакции температура в печи медленно поднималась до 1150 °C и выдерживалась в течении 3 часов. При этой температуре происходит переплавка продукта синтеза, после чего температура опускалась до 500 °C и выдерживалась в течении суток, затем печь выключалась и ампула оставалась вместе с печью. Активация соединения $ZnGa_2Se_4: Mn$ проводилась в процессе синтеза. Образцы возбуждали светом ртутной лампы ДРШ-250 в интервале температур 77÷200 K. Температуру образца определяли с помощью медь - константановой термопарой. Величину ЭДС термопары регистрировали электронным потенциометром. Спектры ФЛ исследованы на спектрометре СДЛ-1.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗМЕРЕНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты исследований ФЛ в соединениях $ZnGa_2Se_4$ и $ZnGa_2Se_4: Mn$ полученные в интервале температурах 77÷200K представлены на рис 1 и 2. Образцы возбуждались ультрафиолетовыми излучениями длиной волны 365 и 375 nm. Возбуждение соединений $ZnGa_2Se_4$ и $ZnGa_2Se_4: Mn$ указанными длинами волны УФ не приводило к существенному изменению форма спектра ФЛ и появлению новых структур. Как видно из рис.1 и 2

интенсивность ФЛ с ростом температуры уменьшается. Спектр ФЛ в соединении $ZnGa_2Se_4$ охватывает область длин волн 530÷670 нм, а в $ZnGa_2Se_4:Mn$ 560÷700 нм. В спектре $ZnGa_2Se_4$ в исследуемом интервале температур проявляется только один максимум при 591 нм, который обусловлен донор-акцепторными парами. При температуре 77К в спектре ФЛ $ZnGa_2Se_4:Mn$ обнаружены два максимума – при 626 нм и 641 нм. Максимумы при 626 нм в области температур выше 100 К не наблюдается, а выше 140К люминесценция кристалле $ZnGa_2Se_4:Mn$ исчезает.

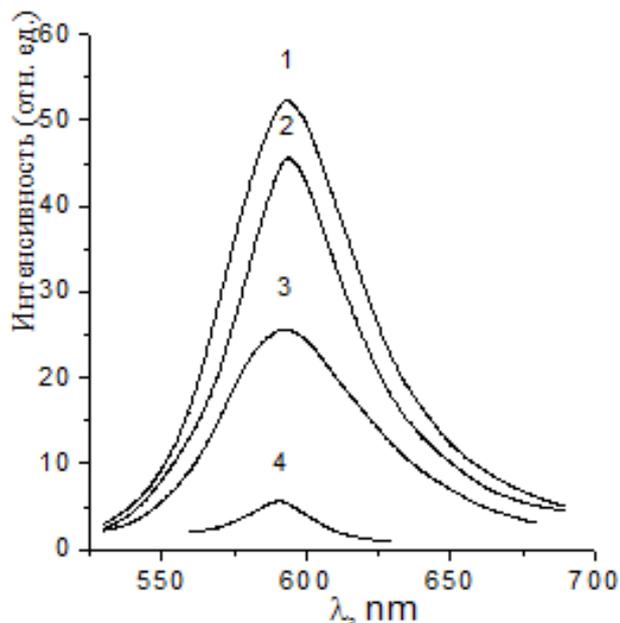


Рис.1 Спектр фотолуминесценции кристалла $ZnGa_2Se_4$ при температурах: 1 – 77К; 2 – 110К; 3 – 177К

Энергетическое положение этих максимумов не зависит от температуры. Независимость энергетических положений максимумов ФЛ от температуры позволяет заключить, что полосы 626 нм и 641 нм этих области связан соответственно внутрицентровыми переходами (${}^4T_1({}^4G) \rightarrow {}^6A_1$ и ${}^4E(G) \rightarrow {}^6A_1$ иона Mn^{2+}). Ионы Mn^{2+} могут иметь в соединениях координационное число к.ч, равное

6 и 4. Ионы с люминесцирует в зеленой области, с к.ч. 6 характерно красное или оранжевое свечение. Во многих соединениях, содержащих ионы Mn^{2+} в четверной координации, наблюдается люминесценция в зеленой области спектра. [10] В нашем случае излучение наблюдается в красной области спектра, т.е. ионы Mn^{2+} входят в кристалл $ZnGa_2Se_4$ с к.ч.6

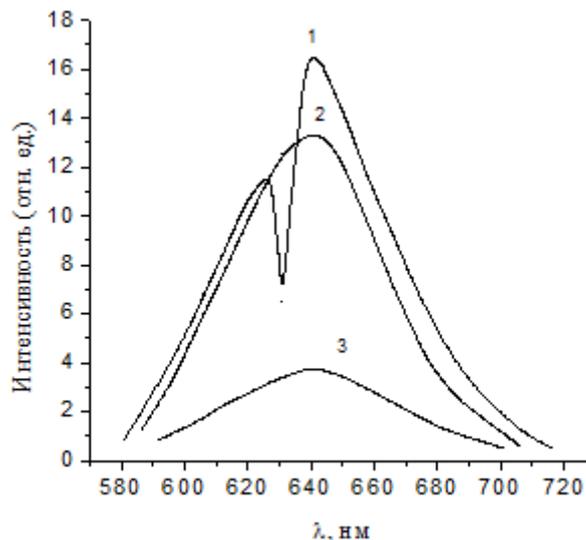


Рис.2 Спектр фотолуминесценции кристалла $ZnGa_2Se_4:Mn$ при температурах: 1-77К, 2-110К, 3-140К

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Синтезировано соединение $ZnGa_2Se_4$, определены параметры решетки ($a=5.496\text{Å}$, $c=10.99\text{Å}$, $c/a=2$), в процессе синтеза это соединение активировано Mn. В интервале температур 77-200 К исследовано спектр фотолуминесценции кристалла $ZnGa_2Se_4$ и $ZnGa_2Se_4:Mn$. В спектре ФЛ $ZnGa_2Se_4$ обнаружено максимумы при 591 нм, который обусловлен донор-акцепторными парами, а в спектре $ZnGa_2Se_4:Mn$ ниже 100 К при 626 нм и 641 нм. Максимум 626 нм и 641 нм обусловлены переходами (${}^4T_2({}^4G) \rightarrow {}^6A_1$, ${}^4E(G) \rightarrow {}^6A_1$ иона Mn^{2+}).

- [1]. Н.А. Горюнова. Сложные алмазоподобные полупроводники. М.1968.268с.
- [2]. С.И. Радауцан Тройные полупроводники результаты исследований и перспективы применения. –Вестн. АН СССР. 1978, т.3, с. 14-26.
- [3]. А.Н. Георгобиани, И. М. Тигиняну Оптическое и фотоэлектрические свойства соединений $A^2B^3C_4^6$. В кн.: Тр. Всес. конф. «Тройные полупроводники и их применение». Кишинев, 1983, с. 43-44.
- [4]. Ф. Г. Донника, В.Ф. Житарь, С.И. Радауцан Полупроводники системы $ZnS-In_2S_3$. Кишинев, 1983, с. 148.
- [5]. Н.А. Горюнова, В. И. Котович, В.А. Франк Каменецкий, Рентгеновские исследования изоморфизма некоторых соединений галлия и цинка. –ДАН СССР, 1955, т.103, в.4, с.659-662.
- [6]. H. Hahn, G. Frank, W. Klinger, A.D. Storer, G.-Zs Storer Anorg. Allg. Chem., 1955, 279, № 5/6, p.241-348.
- [7]. Hong-Lee Park, Hyung-Gon Kim, Hae-Mun Jeong, Chang-Dae Kim, Seung-Ho Cheon, Seung-Cheon Hu, Wha-Tek Kim, Jpn.J.Appl.Phys.32,(1993), Supplement 32-3, pp.473-475.
- [8]. P Alonso-Gutierrez et al 2007 J.Phys.;Conf. Ser.92012150(4pp)
- [9]. G Anoop, K Mini Krisna and M.K Jayaraj Proc. of ASID '06, 8-12 Oct, New Delhi, pp.280-282.
- [10]. Д.Т. Свиридов, Р.К. Свиридова, Ю.Ф.Смирнов. Оптические спектры ионов переходных металлов в кристаллах 1976.с.266.