

**ВОЗБУЖДЕНИЕ ИОНОВ Nd^{3+} В ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ МАТРИЦАХ ПРИ
ОПТИЧЕСКОЙ НАКАЧКЕ ЗОНА-ЗОНА**

А.А.МАМЕДОВ

*Институт физики НАН Азербайджана
AZ 1143, г.Баку, пр.Г.Джавида, 33*

Исследован процесс переноса энергии от фундаментальной полосы поглощения полупроводниковой матрицы к ионам неодима. В оксисульфидах редкоземельных элементов, оксосульфидных и сульфидооксидных стеклах обнаружено эффективное возбуждение ионов неодима при накачке в полосы собственного поглощения основы.

Важная особенность полупроводниковых сульфидов и оксисульфидов редкоземельных элементов, сульфидных, оксосульфидных и сульфидооксидных стекол заключается в том, что редкоземельный активатор входит в регулярные узлы решетки в высокой концентрации вплоть до полного замещения ее катиона. При наличии полупроводниковых свойств это открывает принципиальную возможность эффективной накачки редкоземельных ионов в таких матрицах не через узкие и слабые полосы их собственного поглощения, а путем оптического возбуждения примесных ионов свободными носителями, ускоренными электрическим полем. Эффективность оптического возбуждения активных редкоземельных примесей через полосы фундаментального поглощения полупроводника зависит от обеспечения эффективной передачи энергии возбуждения $4f$ -электронам редкоземельного активатора. В работах [1,2] показано, что люминесценция редкоземельных ионов в цинксульфидных люминофорах происходит в результате передачи энергии, поглощенной в основном веществе. Такая передача обусловлена тем, что центром рекомбинации является сам редкоземельный ион, поскольку при замещении ионов Zn^{2+} на Ln^{3+} возникает донорный уровень, принимающий участие в рекомбинации [3]. Иная ситуация наблюдается в полупроводниковых сульфидах редкоземельных элементов, где редкоземельный активатор изоморфно замещает катионы решетки и локализованных состояний не возникает. В кристаллах сульфида цинка, легированного Mn^{2+} , существует эффективная передача энергии возбуждения электронам незаполненной $3d$ -оболочки иона Mn^{2+} . В данном случае имеет место безызлучательный перенос энергии от собственно-дефектных центров, получивших энергию от электрон-дырочных пар [4]. Эффективность передачи энергии ионам Mn^{2+} обеспечивается меньшей (по сравнению с $4f$ -оболочкой) локализацией $3d$ -оболочки, что приводит к большему интегралу перекрытия волновых функций [5]. Исследованию возможности оптического возбуждения ионов Nd^{3+} в области фундаментального поглощения монокристалла $\gamma-La_2S_3$ посвящен ряд работ [6,7,8], в которых показано, что эффективность возбуждения Nd^{3+} в $\gamma-La_2S_3$ очень низка.

Поэтому возникает необходимость поиска путей повышения эффективности возбуждения люминесценции Nd^{3+} в матрице $\gamma-La_2S_3$. Одним из возможных путей является поиск иона – сенситизатора, эффективно передающего энергию возбуждения иону Nd^{3+} . В качестве такого иона был выбран ион церия (Ce^{3+}), потому что в другой модификации La_2S_3 в кристаллах $\beta-La_2S_3$ обнаружен эффективный перенос энергии от Ce^{3+} к Nd^{3+} при межзонном возбуждении [9]. В

работе отмечено, что Ce^{3+} является эффективным ионом – сенсбилизатором по следующим причинам.

1. Межионный перенос энергии $Ce^{3+} \rightarrow Nd^{3+}$ эффективен благодаря перекрытию волновых функций $5d$ -состояний Ce^{3+} и $4f$ -состояний Nd^{3+} . Ионы связаны кулоновским или обменным взаимодействием.
2. Незаэкранированные $5d$ -состояния Ce^{3+} расположены в области состояний зоны проводимости $\beta-La_2S_3$, что приводит к их сильному перекрытию.

В работе [10] исследован процесс передачи энергии возбуждения от церия к неодиму в монокристаллах $\beta-La_2S_3$. Показано, что ион Ce^{3+} в матрице $\beta-La_2S_3$ имеет две интенсивные полосы поглощения с максимумами 470 и 540нм. Введение церия $\beta-La_2S_3$ приводит к появлению интенсивной асимметричной полосы фотолюминесценции в спектральной области 600-900нм (с временем затухания 30÷40нс). Предполагается, что эта полоса обусловлена переходами $5d \rightarrow 4f$ в ионе церия. Большой сдвиг в длинноволновую область спектра (по сравнению со свободным ионом церия) для перехода из состояния $4f$ в $5d$ в данном кристалле объясняется значительной долей ковалентности связи редкоземельный ион – сера (8%).

Монокристаллы $\gamma-La_2S_3$ являются высокотемпературной модификацией полупроводников сульфидов лантана. Исследование спектров поглощения Nd^{3+} в $\gamma-La_2S_3$ показало, что отличительной особенностью является сдвиг полос поглощения в длинноволновую часть спектра по сравнению с их положением в кристаллах с ионным типом связи, что обусловлено вкладом ковалентной составляющей. Таким образом, следует ожидать совпадения характерных особенностей поведения иона церия в монокристаллах $\beta-La_2S_3$ и $\gamma-La_2S_3$.

На Рис.1 показаны спектры пропускания $\gamma-La_2S_3-Ce^{3+}$. На кривых пропускания присутствуют особенности в областях 470÷500нм и 510÷550нм. Сопоставляя спектры пропускания кристаллов $\beta-La_2S_3$ и $\gamma-La_2S_3$, легированных церием, можно предположить, что полосы с максимумами в указанных областях, обусловлены переходами $4f \rightarrow 5d$ иона Ce^{3+} .

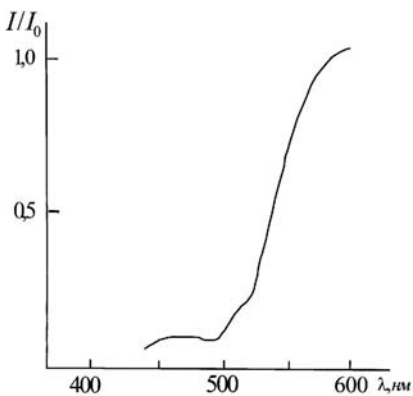


Рис.1.

Спектр пропускания света $\gamma-La_2S_3-Ce^{3+}$ при $T=300K$.

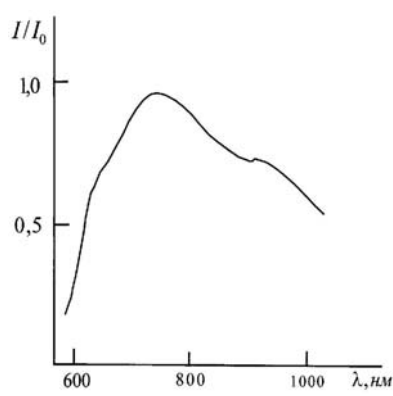


Рис.2.

Спектр фотолюминесценции $\gamma-La_2S_3-Ce^{3+}$ при $T=300K$.

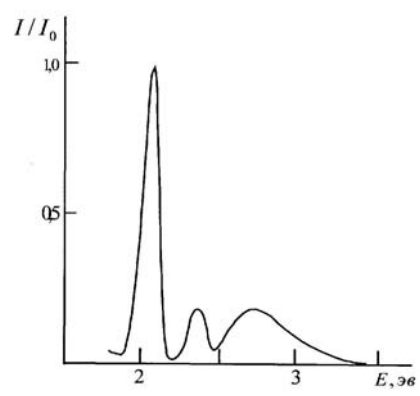


Рис.3.

Спектр возбуждения фотолюминесценции ионов неодима в $\gamma-La_2S_3-Ce^{3+}$ при $T=300K$.

Монокристаллы $\gamma-La_2S_3-Ce^{3+}$ обладают яркой люминесценцией при 300К. На Рис.2 представлен спектр фотолюминесценции при возбуждении светом с $\lambda = 410$ нм. Полоса люминесценции $\gamma-La_2S_3-Ce^{3+}$ является неэлементарной, она состоит по крайней мере из трех полос с максимумами 610нм, 730нм и 980нм, соответственно. Основной вклад в спектр фотолюминесценции дает широкая полоса с максимумом при 730 нм. Эта полоса, наблюдаемая в спектрах фотолюминесценции $\gamma-La_2S_3-Ce^{3+}$, связана, по-видимому, с переходами электронов с квазинепрерывных уровней ловушек на глубоколежащей ловушечной уровень, как и в нелегированных кристаллах. Полоса фотолюминесценции $\gamma-La_2S_3-Ce^{3+}$ с максимумом 610нм связана с непосредственным излучательным переходом $5d \rightarrow 4f$. При 300К она сильно потушена, а при понижении температуры ее интенсивность возрастает, так как вероятность термического высвобождения дырки с основного уровня $^2F(Ce^{3+})$ падает. Полоса с максимумом 980нм обусловлена излучательной рекомбинацией электронов, захваченных ловушками, с дырками, захваченными на уровень 2F иона церия при низких температурах. При 300К она сильно потушена.

При комнатной температуре в кристаллах $\gamma-La_2S_3-Ce^{3+}-Nd^{3+}$ при возбуждении фундаментальной полосы поглощения, люминесценция ионов Nd^{3+} не наблюдалась. В работе [8] проведены прямые измерения квантового выхода фотолюминесценции Nd^{3+} при возбуждении светом в полосе фундаментального поглощения $\gamma-La_2S_3$. При возбуждении кристалла $\gamma-La_2S_3-Nd^{3+}$ (концентрация неодима 1%) светом с $\lambda = 365$ нм величина квантового выхода переноса энергии от матрицы к ионам Nd^{3+} составляла $5 \pm 3\%$. При введении ионов церия в кристалл $\gamma-La_2S_3-Nd^{3+}$ величина квантового выхода переноса энергии от матрицы к ионам Nd^{3+} не изменялась. Спектр возбуждения ионов Nd^{3+} ($\lambda_{рег} = 900$ нм) в кристаллах $\gamma-La_2S_3-Ce^{3+}$, снятых при комнатной температуре подтверждает этот результат (Рис.3). Этот спектр представляет собой линии поглощения неодима, а также линии, обусловленные переходами $4f \rightarrow 5d$ иона Ce^{3+} . Таким образом, результаты исследования спектрально-люминесцентных характеристик ионов Nd^{3+} в кристалле $\gamma-La_2S_3$ позволяют сделать вывод о том, что на этих кристаллах невозможно создать лазер с оптической накачкой зона-зона.

При оптическом возбуждении на переходе зона-зона люминесценции Nd^{3+} в $\alpha-Gd_2S_3$ при комнатной температуре не наблюдалось. Это свидетельствует о большой величине вероятности релаксационных переходов зона-зона при комнатной температуре и затрудняет реализацию механизма оптического возбуждения ионов Nd^{3+} через зону проводимости в $\alpha-Gd_2S_3$. С другой стороны, в работе [11] показано, что в полупроводнике $\alpha-Gd_2S_3$, легированном Nd^{3+} , ударный механизм возбуждения электролюминесценции может быть весьма эффективным [12,13], и в перспективе на их основе можно получить активные структуры, инверсная населенность в которых создается ударным возбуждением ионов примеси свободными носителями, ускоренными приложенным электрическим полем [14].

Для реализации этой возможности необходимо выполнение некоторых условий, определяющихся особенностями ударного механизма возбуждения

примесных центров. Первым таким условием, выполняющимся в $\alpha - Gd_2S_3$, является достаточно высокая концентрация активных примесных центров. Второе условие состоит в том, что энергия возбуждения примесного центра E_B должна быть меньше ширины запрещенной зоны E_g . В противном случае будет преобладать возбуждение свободных носителей, что приведет к пробоем полупроводника. Для $\alpha - Gd_2S_3 - Nd^{3+}$ $E_B=1,4$ эв и $E_g=2,2$ эв. Это значение E_g определено по температурной зависимости электропроводимости. Оптические измерения дают величину 2,55эв. Для получения высокой плотности возбужденных примесных центров необходимо также, чтобы время жизни их возбужденного состояния τ существенно превышало время τ_H , в течение которого носитель, ускоряемый полем, приобретает энергию достаточную для возбуждения примесного центра. Измеренное в [11] значение $\tau = 3,7 \cdot 10^{-5}$ существенно превышает характерные времена τ_H , составляющие обычно величину порядка 10^{-12} с [14]. Таким образом, полученные в [11] результаты показывают, что в кристаллах $\alpha - Gd_2S_3 - Nd^{3+}$ возможно эффективное ударное возбуждение ионов Nd^{3+} носителями в электрическом поле и, что этот материал может служить активной средой лазера нового типа. Предложенный метод создания инверсной населенности имеет ряд положительных качеств: 1) допускает возбуждение в непрерывном режиме без специального охлаждения образца, 2) обеспечивает высокий КПД преобразования электрической энергии в световую, 3) позволяет создавать большую перенаселенность и получать высокие коэффициенты усиления.

На Рис.4 приведены спектры возбуждения полос фотолюминесценции неодима в La_2O_2S с максимумом при 900нм. Присутствие достаточно широкой полосы возбуждения фотолюминесценции неодима свидетельствует о передаче энергии собственного возбуждения матрицы ионам Nd^{3+} .

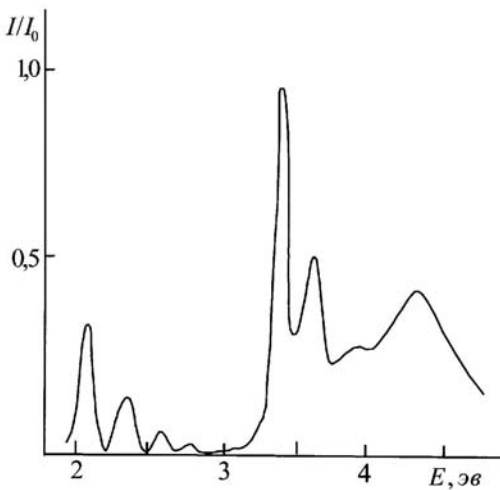


Рис.4.

Спектр возбуждения ионов $Nd^{3+}(\lambda=900\text{нм})$ в кристаллах La_2O_2S при $T=300\text{К}$.

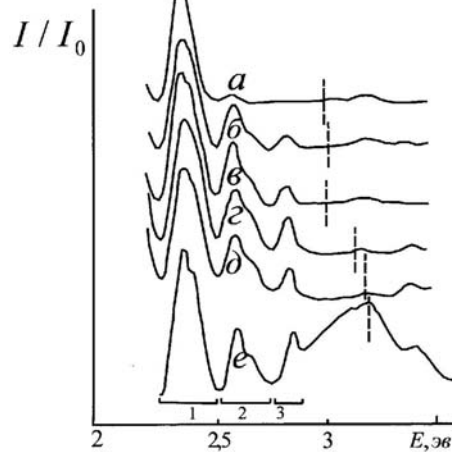


Рис.5.

Спектры возбуждения ионов неодима в п/п стеклах:

- а-0,112 Nd_2S_3 ·0,888 La_2S_3 ·3 Ga_2S_3 ,
 - б-0,095 Nd_2S_3 ·0,905 La_2S_3 ·2,3 Ga_2S_3 ,
 - в-0,11 $Nd_2O_2S_3$ ·0,89 La_2O_2S ·3 Ga_2S_3 ,
 - г-0,97 Nd_2S_3 ·0,903 La_2S_3 ·3 Ga_2O_3
 - д-0,085 0,915 La_2S_3 ·2,3 Ga_2O_3
 - е- La_2S_3 ·2 Ga_2O_3 ·3,8 Nd^{3+}
- цифрами 1,2,3, указаны характерные полосы

Нелегированные монокристаллы La_2O_2S при низких температурах (80К) обладают интенсивной фотолюминесценцией в области 350÷500нм, эффективно возбуждающейся светом в полосе фундаментального поглощения La_2O_2S . Легирование кристаллов неодимом приводит практически к полному тушению собственной фотолюминесценции матрицы, что указывает на существование переноса энергии возбуждения от центров, ответственных за полосу фотолюминесценции нелегированного кристалла La_2O_2S , к ионам неодима. В пользу этого свидетельствует тот факт, что эффективность этой передачи энергии возрастает при понижении температуры, при этом возрастает интенсивность широкой полосы возбуждения фотолюминесценции неодима в области фундаментального поглощения La_2O_2S .

На Рис.5 приведены спектры возбуждения люминесценции Nd^{3+} в сульфидных, оксо-сульфидных и сульфидооксидных стеклах. Как видно из рисунка, в исследованных сульфидных стеклах возбуждение люминесценции Nd^{3+} в собственные полосы поглощения матриц неэффективно. В оксосульфидных и сульфидооксидных стеклах, наоборот, ионы Nd^{3+} люминесцируют при возбуждении в собственной полосе поглощения основы. При больших концентрациях Nd^{3+} этот факт отчетливо проявляется в спектрах возбуждения. В спектрах возбуждения Nd^{3+} в стекле $La_2S_3 \cdot 2Ga_2O_3$, когда концентрация активатора высокая (около 3,8 % Nd^{3+}), вблизи края появляется широкая полоса.

Для объяснения фотолюминесценции неодима при возбуждении светом из области фундаментального поглощения предлагается следующая интерпретация. Возбуждение Nd^{3+} с переносом заряда невозможно, поскольку устойчивое изменение валентного состояния Nd^{3+} маловероятно. Обычный рекомбинационный механизм предполагает последовательный захват дефектом дырки и электрона, составляющих пару. В этом процессе после первого захвата, например, дырки, образуется ионизованный центр, а находящийся поблизости электрон рекомбинирует с дыркой прямо на центре, в результате чего центр возвращается в исходное зарядовое состояние, но оказывается возбужденным за счет энергии рекомбинации. Рекомбинационное возбуждение ионов Nd^{3+} благодаря наличию у них большого числа уровней, среди которых всегда можно найти близкие по энергиям электрон-дырочной паре, не требует их прямого участия в процессах переноса заряда, поскольку согласно механизму рекомбинации стимулированной безызлучательной передачи энергии энергия пары преобразуется в энергию электронного возбуждения Nd^{3+} без захвата на нем дырки и электрона. Таким образом, ион неодима возбуждается в результате переноса энергии возбуждения от центров, ответственных за полосу фотолюминесценции нелегированного кристалла. Кислород в оксисульфидах редкоземельных элементах, оксосульфидных и сульфидооксидных стеклах создает центры, которые выступают в качестве эффективного центра – сенсibilизатора иона Nd^{3+} .

Следует отметить что широкозонные полупроводники, активированные Nd^{3+} , являются не совсем удачным материалом для создания лазеров, работающих при оптической накачке зона-зона. Дело в том, что при такой накачке стоковые потери энергии будут большие, а в относительно узкозонных полупроводниках из-за большой скорости безызлучательной релаксации зона-зона вообще не наблюдается свечения ионов Nd^{3+} (например, $\alpha - Gd_2S_3$). Поэтому следует найти такое оптимальное соединение, в котором, во-первых, эффективность передачи

энергии от зоны к ионам неодима при оптической накачке зона-зона была бы достаточно высокой, во-вторых, скорость внутрицентральной безызлучательной релаксации Nd^{3+} была бы большая, в-третьих, стоксовы потери были бы малы. К таким материалам можно отнести оксисульфиды редкоземельных элементов, оксосульфидных и сульфидоксидных стекол активированных Nd^{3+} .

1. З.А.Трапезникова, В.В. Щаенко, *ДАН СССР*, **106** (1956) 230.
2. В.Е.Орановский, З.А.Трапезникова, *Оптика и спектроскопия*, **5** вып.3 (1958) 302.
3. W.W.Anderson, *Phys. Rev.*, **136** (1964) 556.
4. S.Tanaka, H.Kabayashi, H.Sasakura, *J. Appl.Phys.*, **47** (1976) 5391.
5. D.L.Dexter, *J.Chem. Phys.*, **21** (1953) 836.
6. А.А.Камарзин, А.А.Мамедов, В.А.Смирнов, В.В.Соколов, И.А.Щербаков, *Квантовая электроника*, **10** (1983) 569.
7. А.А.Камарзин, А.А.Мамедов, В.А.Смирнов, В.В.Соколов, И.А.Щербаков, *Квантовая электроника*, **8** (1983) 1560.
8. А.А.Камарзин, А.А.Мамедов, В.А.Смирнов, В.В.Соколов, Ю.П.Тимофеев, И.А.Щербаков, *ФТТ*, **26** (1983) 1664.
9. E.G.Scharmer, M.Leiss, G.Huber, *J. Phys. C:Solid State Phys.*, **15** (1982) 1071.
10. E.G.Scharmer, M.Leiss, G.Huber, *J. Luminescence*, **24/25** (1981) 751.
11. М.В.Глушков, А.А.Мамедов, А.М.Прохоров, Ж.А.Пухлий, И.А.Щербаков, *Письма в ЖЭТФ*, **31** (1980) 114.
12. В.В.Осико, *Сб. Оптика и спектроскопия*, Наука, М-Л, **1** (1963) 245.
13. И.К.Верещагин, *Электролюминесценция кристаллов*, Наука, М., (1974).
14. Н.А.Власенко, Ж.А.Пухлий, *Письма в ЖЭТФ*, **14**, (1971) 449.

YARIMKEÇİRİCİ MATRİSALARDA OPTİK ZONA-ZONA UDULMASINDA Nd^{3+} İONLARININ HƏYƏCANLANMASI

А.Ә.МӘММӘДОВ

Yarimkeçirici matrisaların fundamental udulma zolağından neodim ionlarına enerji köçürülməsi tədqiq edilmişdir. Nadir torpaq elementlərinin oksisulfidlərində oksisulfid və sulfidoksid şüşələrdə zona-zona udulmasında neodim ionlarının effektiv həyəcənlanması müşahidə olunmuşdur.

THE EXCITATION OF IONS Nd^{3+} IN SEMICONDUCTORS MATRIXES IN OPTICAL PUMPING ZONE-ZONE

A.A.MAMEDOV

A study has been made energy transfer from band excitation to ion neodymium. In oxy-sulfide of rare-earth elements, oxy-sulfide and sulfide-oxygen glasses it is stated that efficient excitation of ions neodymium in optical band pumping.

Редактор: Э.Гусейнов