

**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

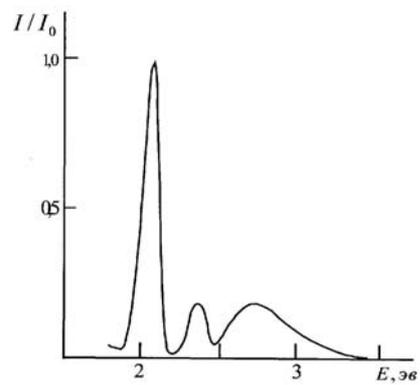
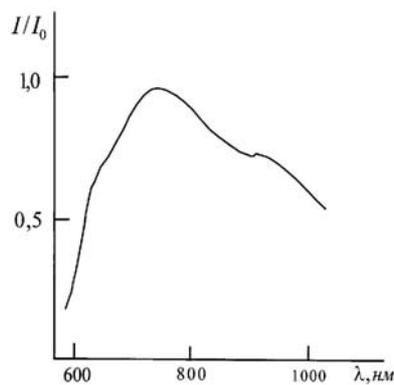
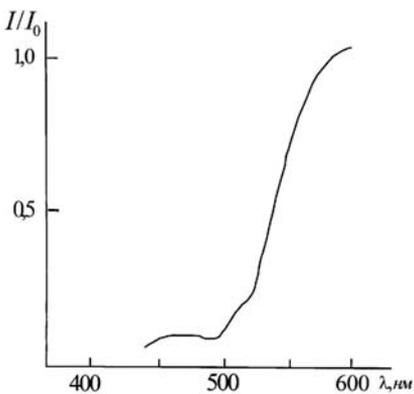
работе отмечено, что  $Ce^{3+}$  является эффективным ионом – сенсбилизатором по следующим причинам.

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.

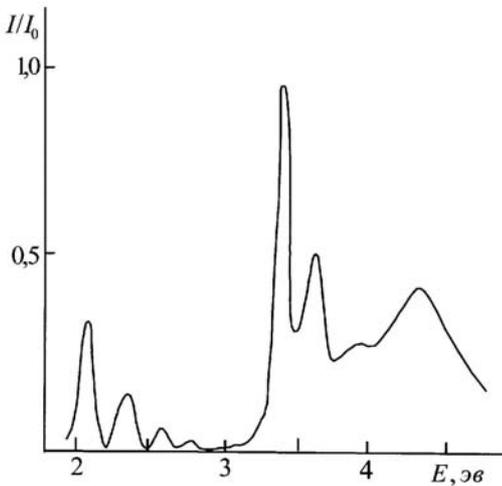
При комнатной температуре в кристаллах  $\gamma-La_2S_3-Ce^{3+}-Nd^{3+}$  при возбуждении фундаментальной полосы поглощения, люминесценция ионов  $Nd^{3+}$  не наблюдалась. В работе [8] проведены прямые измерения квантового выхода фотолюминесценции  $Nd^{3+}$  при возбуждении светом в полосе фундаментального 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

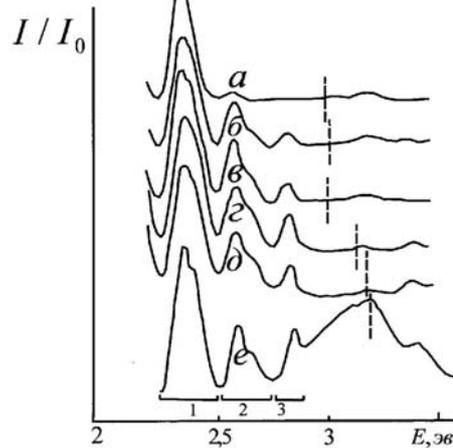
примесных центров. Первым таким условием, выполняющимся в  $\alpha - Gd_2S_3$ , является достаточно высокая концентрация активных примесных центров. Второе условие состоит в том, что энергия возбуждения примесного центра  $E_B$  должна быть меньше ширины запрещенной зоны  $E_g$ . В противном случае будет 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  $\tau$  существенно превышало время  $\tau_H$ , 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  $\tau_H$ , 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