

УДК 535.37

© 1993

ПРИРОДА И ПАРАМЕТРЫ ЦЕНТРОВ ИЗЛУЧАТЕЛЬНОЙ РЕКОМБИНАЦИИ В ПОЛУТОРНОМ СУЛЬФИДЕ ЛАНТАНА

Е. М. Зобов, В. В. Соколов, А. Х. Шаранудинова, С. М. Лугуев

Обобщены результаты исследования «собственной» люминесценции полуторного сульфида лантана, представляющего определенный интерес в качестве лазерной матрицы. Проведена классификация центров излучательной рекомбинации и определена их природа. Уточнена модель центров излучения и схема электронно-дырочных переходов с их участием.

Люминесценция соединений Ln_2X_3 (где Ln — лантаноиды, X = S, Se, Te) была и остается областью активных научных и технологических исследований [1–4]. Своеобразие люминесцентных свойств этих материалов обусловлено особенностями электронной структуры редкоземельных элементов (РЗЭ). В большинстве трехзарядных ионов РЗЭ (Ln^{3+}) с частично заполненной 4f-оболочкой люминесценция имеет дискретные спектры, которые связаны с электронными $f-f$ переходами между термами внутри оболочки. Особое место среди соединений Ln_2S_3 занимает полуторный сульфид лантана. Интерес к этому материалу вызван тем, что, с одной стороны, отсутствие у лантана 4f-электронов приводит к «вырождению» 4f-подзоны у La_2S_3 , а с другой — при его легировании Ln^{3+} -ионами последние входят в решетку в больших концентрациях (вплоть до 100% замещения), что открывает возможность создания нового класса активных элементов лазеров [1, 5]. Последнее обстоятельство, на наш взгляд, привело к смещению акцента большинства исследований на изучение особенностей люминесценции Ln^{3+} -ионов в матрице [1, 6–10], в то время как «собственная» люминесценция матрицы изучена недостаточно.

Так, до настоящего времени не установлена природа центров люминесценции La_2S_3 , а модельные представления о структуре центров и механизме рекомбинации заряда [1, 6, 11–13] основаны на результатах, полученных преимущественно на монокристаллах $\gamma\text{-La}_2\text{S}_3$, и поэтому требуют уточнения и дальнейшего развития.

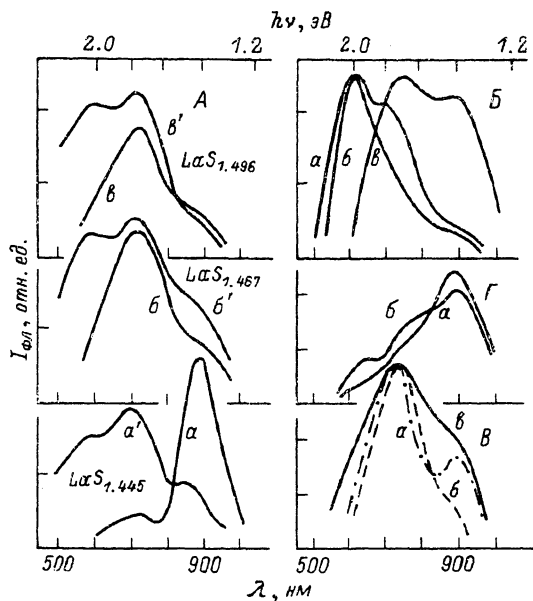
В основу данной работы положены описание различных полос люминесценции как в моно- и поликристаллах La_2S_3 , так и в стеклах $\text{La}_2\text{S}_3 \cdot n\text{Ga}_2\text{O}_3$ (где $n = 1.25, 1.5, 2.0, 2.5, 3.0$) и $\text{La}_2\text{S}_3 \cdot 5\text{Ga}_2\text{S}_3$, а также обсуждение экспериментов, поставленных с целью выяснения природы, структуры дефектов и механизма электронных переходов, в результате которых эта люминесценция возникает.

Выбор большого числа образцов позволил произвести статистический набор экспериментальных данных и дал возможность проследить поведение центров излучения в матрице La_2S_3 с различной степенью разупорядочения кристаллической решетки.

Анализ экспериментальных данных по исследованию люминесценции и ее особенностей [1, 6, 11–16] свидетельствует, что независимо от технологии образцов и степени разупорядочения их кристаллической решетки спектры «собственной»

Рис. 1. Низкотемпературные ($T = 77$ К) спектры фотолюминесценции.

А — поликристаллов La_2S_3 с различной степенью отклонения от состава $\text{LaS}_{1.5}$ до (а, б, в) и после (а', б', в') термообработки в кислородсодержащей атмосфере; Б — керамики La_2S_3 , полученной методом горячего прессования в кислородсодержащей атмосфере (а); стекло состава $\text{La}_2\text{S}_3 \cdot 2\text{Ga}_2\text{O}_3$ (б) и $\text{La}_2\text{S}_3 \cdot 5\text{Ga}_2\text{S}_3$ (в); В — монокристаллов $\gamma\text{-La}_2\text{S}_3$ (а — наст. раб., б — [1], в — данные [11] по катодолюминесценции); Г — закристаллизованные стекла состава $\text{La}_2\text{S}_3 \cdot 1.5\text{Ga}_2\text{O}_3$. Температура кристаллизации 750 (а) и 860 °С (б).



люминесценции твердотельной матрицы на основе La_2S_3 состоят из сложной, широкой полосы с $\lambda_m \approx 680 \div 730$ нм ($h\nu_m 1.82 \div 1.65$ эВ) (красная (К) полоса) и элементарной инфракрасной (ИК) полосы с $\lambda_m 890$ нм ($h\nu_m 1.4$ эВ) (рис. 1).

Исследования механизма возбуждения фотолюминесценции (ФЛ) показывают, что спектры возбуждения ФЛ неэлементарны и перекрываются с начальным экспоненциальным участком спектра оптического пропускания полуторного сульфид лантана (рис. 2).

Для выяснения механизма излучательной рекомбинации были проведены исследования люминесценции в зависимости от условий возбуждения (от температуры, интенсивности и энергии возбуждающего света). Авторами [1], кроме того, методами спектроскопии временного разрешения проведено измерение спектров ФЛ при различных задержках регистрации относительно импульса возбуждающего света. Изучено также затухание ФЛ в различных участках спектра люминесценции.

Эти исследования показали, что ИК-полоса с $\lambda_m 890$ нм не имеет специфических особенностей и вероятнее всего обусловлена зонно-примесным механизмом рекомбинации свободных носителей заряда на центре с уровнем $E_c - 1.4$ эВ, расположенным вблизи середины запрещенной зоны La_2S_3 . Что касается физико-химической природы этого центра, то мы считаем, что он связан с вакансиями лантана (V_{La}). В пользу этого вывода свидетельствуют следующие факты.

1) Монокристаллы Ln_2X_3 , имея кубическую объемноцентрированную решетку структурного типа Th_3P_4 [17], кристаллизуются с большим числом катионных вакансий (V_{Ln}) (1/3 катионных узлов в элементарной ячейке, состоящей из 4 формульных единиц, вакантна), распределенных статистически. Известно [18], что катионные вакансии в бинарных полупроводниковых соединениях являются эффективными центрами рекомбинации и контролируют протекание большинства неравновесных процессов.

2) При исследовании ФЛ керамики CaLa_2S_4 переменного состава $[(\text{La}_2\text{S}_3)_x (\text{CaS})_{1-x}]$ при $x = 0.85, 0.7, 0.6, 0.5$ было замечено [19], что по мере роста процентного содержания Са наблюдается уменьшение интенсивности и полширины полос излучения $\lambda_m 890$ и $\lambda_m 730$ нм вплоть до их полного гашения при $x = 0.5$ (рис. 3). Структурные исследования и технологические расчеты (см., например, [20]) показывают, что керамика CaLa_2S_4 имеет ту же,

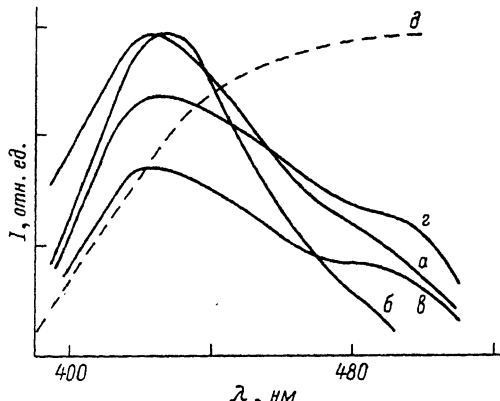


Рис. 2. Низкотемпературные ($T = 77$ К) спектры возбуждения фотолуминесценции для полос излучения $\lambda_m = 600$ (а), 765 (б), 890 нм (в) стекло состава $\text{La}_2\text{S}_3 \cdot 2\text{Ga}_2\text{O}_3$ и монокристаллов $\gamma\text{-La}_2\text{S}_3$ ($z - \lambda_m \approx 765$ нм) [1].

д — спектр края оптического пропускания La_2S_3

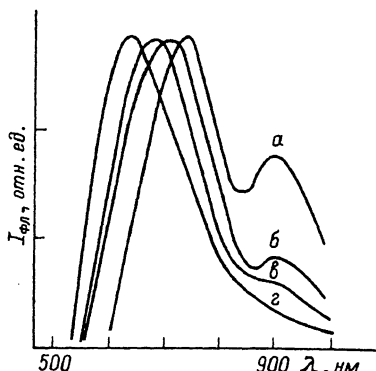


Рис. 3. Нормированные спектры ФЛ при $T = 77$ К.

а — монокристаллов $\gamma\text{-La}_2\text{S}_3$; б, в, з — керамики $(\text{La}_2\text{S}_3)_x(\text{CaS})_{1-x}$ при $x = 0.8, 0.6, 0.5$ соответственно.

что и $\gamma\text{-La}_2\text{S}_3$, кристаллическую структуру Th_3P_4 и катионы Са занимают в ней структурные вакансии лантана. Поэтому наблюдаемое гашение ИК- и К-полос ФЛ в керамике $(\text{La}_2\text{S}_3)_x(\text{CaS})_{1-x}$ связано с «залечиванием» структурных дефектов типа V_{La} с уровнем $E_c - 1.4$ эВ в процессе внедрения Са в структуру La_2S_3 .

В отличие от ИК-полосы ФЛ К-полоса ($\lambda_m 680 \div 750$ нм) имеет ряд особенностей.

1) С ростом интенсивности возбуждения полоса сдвигается в коротковолновую область. При изменении интенсивности на порядок величина сдвига составляет ~ 0.03 эВ (рис. 4, А, Б).

2) С увеличением температуры наблюдается температурное тушение люминесценции. Энергия активации E_{AT} этого процесса для К-полосы в диапазоне $77\text{—}160$ К составляет $0.02\text{—}0.06$ эВ, а с увеличением температуры от 200 до 300 К $E_{\text{AT}} \approx 0.2 \div 0.4$ эВ.

В интервале $T = 77 \div 160$ К одновременно с тушением интенсивности К-полосы ФЛ наблюдается смещение ее в длинноволновую область спектра с ростом T . Величина сдвига превышает температурное изменение ширины запрещенной зоны La_2S_3 почти в два раза (рис. 4, В).

3) Сдвиг К-полосы в длинноволновую область спектра наблюдается и при уменьшении энергии квантов возбуждающего света, и при увеличении времени задержки регистрации. Величина этих сдвигов составляет $\sim 0.07 \div 0.08$ эВ (рис. 4, Г, Д).

4) Спад интенсивности излучения после прекращения действия возбуждающего света носит неэкспоненциальный характер, и с увеличением длины волны излучение уменьшается (рис. 4, Е).

Заметим, что эти особенности К-люминесценции характерны для спектров излучения, обусловленных межпримесным каналом рекомбинации носителей заряда с участием донорно-акцепторных пар (ДАП) [21]. На этих же позициях стоят и авторы [1]. Они считают, что ДА-пары различаются не только расстояниями между донором и акцептором, но и энергиями ионизации донора, и на основании данных по исследованию термостимулированной проводимости (ТСП) и фотопроводимости полагают, что в роли доноров выступает квазинепрерывный набор мелких ловушек неустановленной природы, максимум плотности которых

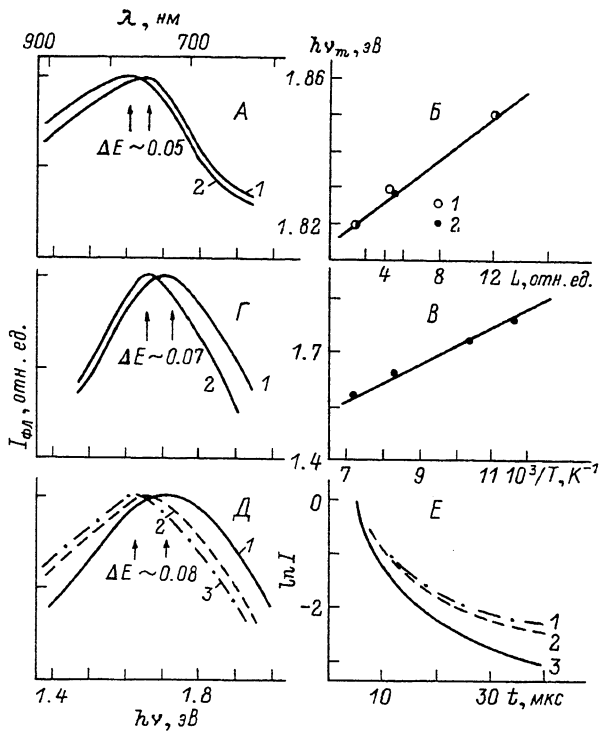


Рис. 4. А — спектры ФЛ кристаллов γ - La_2S_3 в зависимости от уровня возбуждения; $L_1/L_2 = 10^2$; Б — зависимость величины спектрального сдвига К-полосы ФЛ от уровня возбуждения ФЛ в стеклах $\text{La}_2\text{S}_3 \cdot 5\text{Ga}_2\text{S}_3$ (1) и поликристаллах La_2S_3 (2); В — зависимость величины спектрального сдвига К-полосы ФЛ от температуры в поликристаллах La_2S_3 ; Г — спектры ФЛ поликристаллов La_2S_3 в зависимости от длины волны возбуждающего света: λ_b 370 (1), 410 нм (2); Д — спектры ФЛ кристаллов γ - La_2S_3 в зависимости от времени задержки регистрации τ_3 : 1.24 (1), 5 (2), 10 мкс (3); Е — кривые затухания интенсивности ФЛ кристаллов γ - La_2S_3 для различных участков спектра К-полосы: $\lambda = 820$ (1), ≈ 765 (2), ≈ 690 нм (3). Зависимости А, Д, Е взяты из работы [1].

расположен на глубине $E_c - (0.1 \div 0.2)$ эВ, а акцептором является центр с уровнем $E_v + 0.6$ эВ и большим сечением захвата дырок.

Однако, на наш взгляд, авторами данной модели центров излучения в γ - La_2S_3 неверно идентифицирован акцептор, участвующий в образовании ДАП. Энергия, излучаемая ДА-парой, определяется из выражения [21]

$$h\nu_{\text{изл}} = E_g - (E_d + E_A) + \Delta E_k, \quad (1)$$

где E_g — ширина запрещенной зоны кристаллофосфора; E_d и E_A — энергии ионизации донора и акцептора соответственно; $\Delta E_k = e^2/\epsilon r$ — энергия кулоновского взаимодействия между центрами.

Расчеты на основе этой формулы показывают, что если принять во внимание параметры центров, предлагаемые авторами [1], и учесть, что для кристаллов γ - La_2S_3 величина ΔE_k может принимать значения из интервала 0.15—0.2 эВ, то нетрудно прийти к выводу, что спектр излучения, обусловленный данными ДАП, должен быть локализован в диапазоне 530—560 нм, а это противоречит экспериментальным данным.

На наш взгляд, при интерпретации природы и параметров центров К-люминесценции следует в первую очередь исходить из следующих экспериментальных фактов: К- и ИК-полосы ФЛ являются полосами спутниками (рис. 1)

и одновременное уменьшение их интенсивностей на спектрах ФЛ керамики $(\text{La}_2\text{S}_3)_x(\text{CaS})_{1-x}$ (рис. 3) с ростом содержания Са связано с «залечиванием» вакансий лантана.

Но если исходить из классической модели ДА-пар [21], в состав которой в качестве акцептора входят изолированная вакансия V_{La} с уровнем $E_c - 1.4$ эВ и донор $E_c - (0.1 \div 0.2)$ эВ, то серию К-полос люминесценции следовало бы ожидать при величине $\Delta E_k \approx 0.6$ эВ. Однако в La_2S_3 эта энергия не может быть более $0.2 - 0.15$ эВ. Поэтому мы предполагаем, что V_{La} входит в состав К-центра люминесценции не в виде изолированного дефекта решетки, а как комплекс типа $(V_{\text{La}})_n$, где $n \geq 2$.¹ Тогда простейшая структура этого центра после захвата неравновесных носителей заряда и перед излучательным переходом электрона донор—акцептор может быть представлена в виде $[(V_{\text{La}})_2 - D^0]^0$.

Оценка энергетического положения уровня $(V_{\text{La}})_2$ комплекса показывает, что он должен располагаться на $1.0 - 1.2$ эВ выше потолка валентной зоны. Данные работы [1], полученные при исследовании оптического гашения фототока, действительно показывают, что такие акцепторные центры в полуторном сульфиде лантана имеются.

Расчеты энергетического положения глубоких центров, связанных с комплексами дефектов в широкозонных полупроводниках, проведенные ранее Георгобиани [23, 24] с учетом кулоновского и обменного взаимодействия между дефектами, показывают, что глубина центров типа $(D)_n$ или $(A)_n$, при $n \geq 2$ должна быть больше (по отношению к дну С-зоны), чем у изолированных дефектов. Поэтому наше предположение об участии центра $(V_{\text{La}})_2$ с уровнем $E_v + (1.0 \times 1.2)$ эВ в процессах излучательной рекомбинации, обуславливающих К-полосы люминесценции, вполне реально.

С другой стороны, не следует исключать и вариант альтернативной модели с участием всех тех же $(V_{\text{La}})_n$ -комплексов — например, если в образце имеется серия комплексов с различным числом участвующих в них дефектов. И в этом случае следует ожидать появления набора квазинепрерывных энергетических уровней, локализованных между уровнем изолированной вакансии V_{La} ($E_c - 1.4$ эВ) и потолком валентной зоны. Прямая рекомбинация свободного электрона с носителем заряда противоположного знака на этих центрах может привести к вариации энергетического положения К-полос ФЛ.

Кроме К- и ИК-полос люминесценции в стеклах $\text{La}_2\text{S}_3 \cdot n\text{Ga}_2\text{O}_3$, поликристаллах, термообработанных в кислородосодержащей атмосфере или полученных методом горячего прессования в этой атмосфере, наблюдается полоса с $\lambda_m \approx 600$ нм (рис. 1). Подобная полоса люминесценции наблюдается и в окисульфиде лантана переменного состава $(\text{La}_2\text{O}_{2-x}\text{S}_{1+x})$ [11]. Эта полоса люминесценции не обладает какими-либо специфическими особенностями и обусловлена процессами излучательной рекомбинации свободных электронов на примесном центре с уровнем $E_c - 2.0$ эВ. Что касается физико-химической природы оранжевой (О) полосы люминесценции, то напрашивается вывод о ее связи с кислородом.

Таким образом, на основании наших исследований спектров люминесценции и их особенностей в полуторном сульфиде лантана в стеклообразном, поли- и монокристаллическом состояниях и обобщения литературных данных можно заключить следующее.

1. Независимо от степени разупорядочения кристаллической структуры La_2S_3 реализуются идентичные О-, К- и ИК-центры излучательной рекомбинации,

¹ Васильевой [22] предложена кристаллохимическая модель соединений Ln_2X_3 , в которой допущено образование дивакансий в подрешетке металла с сохранением координации структуры Th_3P_4 .

обуславливающие соответствующие полосы люминесценции с λ_m 600, 680—730, 890 нм.

2. Роль ИК-центров играют вакансии лантана с уровнем $E_c - 1.4$ эВ; К-центры представляют собой ассоциаты (типа $[(V_{La})_2^0 - D^0]^0$ или $(V_{La})_n^0$), в состав которых входят вакансии лантана. Эти центры характеризуются набором квазидискретных уровней в интервале $E_c - (1.6-1.82)$ эВ; роль О-центров играют примесные атомы кислорода, которые образуют в запрещенной зоне La_2S_3 уровень $E_c - 2.0$ эВ.

Список литературы

- [1] Георгобиани А. Н., Демин В. И., Логозинская Е. С. // Труды физ. ин-та им. П. Н. Лебедева. 1987. Т. 182. С. 69—123.
- [2] Leiss M. // J. Phys. C: Sol. Stat. Phys. 1980. V. 13. P. 151—157.
- [3] Глушков М. В., Мамедов А. А., Прохоров А. М. и др. // Письма в ЖЭТФ. 1980. Т. 31. № 2. С. 114—117.
- [4] Пукинскас Г. Б., Бабонас Г. А. // Лит. физ. сб. 1985. Т. 25. № 4. С. 75—80.
- [5] Жузе В. П., Шелых А. И. // ФТП. 1989. Т. 23. № 3. С. 343—415.
- [6] Быковский Ю. А., Камарзин А. А., Кириллович Л. А., Пухлий Ж. А. // ЖТФ. 1987. Т. 57. № 6. С. 1178—1180.
- [7] Камарзин А. А., Мамедов А. А., Смирнов В. А., Соколов В. В., Щербаков И. А. // Квантовая электроника. 1983. Т. 10. № 3. С. 569—573.
- [8] Каминский А. А., Саркисов С. Э., Чан Нгюк и др. // Изв. АН СССР. Неорг. материалы. 1980. Т. 16. № 8. С. 1333—1345.
- [9] Камарзин А. А., Мамедов А. А., Смирнов В. А. и др. // ФТТ. 1983. Т. 26. № 6. С. 1664—1669.
- [10] Scharmer E. G., Leiss M., Huber G. // J. Luminescence. 1981. V. 24/25. P. 751—754.
- [11] Пономарев Н. М., Пухлий Ж. А. // Сб. «Физика и химия редкоземельных полупроводников». Новосибирск: Наука, 1990. С. 92—102.
- [12] Георгобиани А. Н., Глушков М. В., Камарзин А. А. и др. // Квантовая электроника. 1982. Т. 9. № 7. С. 1515—1517.
- [13] Georgobiani A. N., Gluskov M. N., Logozinskaya E. S. // Phys. Stat. Sol. (a). 1983. V. 76. P. 311—317.
- [14] Абдуллаев М. А., Алиев Г. Н., Гаджиев Г. Г., Зобов Е. М. // Тез. докл. IV Всес. конф. по физике и химии редкоземельных полупроводников. Новосибирск, 1987. С. 172.
- [15] Зобов Е. М., Соколов В. В. // Материалы международной конф. «Некристаллические полупроводники-89». Ужгород, 1989. С. 84—86.
- [16] Зобов Е. М. // Тез. докл. VIII Всес. школы по актуальным проблемам физики и химии редкоземельных соединений. Апатиты, 1991. С. 36.
- [17] Голубков А. В., Гончарова Е. В., Жузе В. П. и др. // Физические свойства халькогенидов редкоземельных элементов. Л.: Наука, 1973.
- [18] Лощкарев В. Е., Любченко А. В., Шейнкман М. К. // Неравновесные процессы в фотопроводниках. Киев: Наукова Думка, 1981. 264 с.
- [19] Исмаилов Ш. М., Лугуев С. М., Дронова Г. Н., Лугуева Н. В., Зобов Е. М. и др. // Материалы VIII межотраслевого научно-технического совещ. «Кристаллические оптические материалы». М., 1992. С. 73—75.
- [20] Андреев О. В., Кертман А. В., Дронова Г. Н. // Сб.: «Физика и химия редкоземельных полупроводников». Новосибирск: Наука, 1990. С. 143—150.
- [21] Williams F. E. // J. Phys. and Chem. Sol. 1960. V. 12. P. 265—275.
- [22] Васильева И. Г., Борисов С. В., Комсов Б. А., Косяков В. И. // Материалы IV международного сов.-западно-герм. семинара «Исследование соединений на основе РЗЭ». Тбилиси, 1988. С. 185—191.
- [23] Георгобиани А. Н. // Сб. «Применение новейших достижений физики концентрированных сред». Ташкент, 1989. С. 3—11.
- [24] Георгобиани А. Н. // Сб. «Широкозонные полупроводники». Махачкала, 1988. С. 74—82.

Институт физики им. Х. И. Амирханова
Дагестанского НЦ РАН
Махачкала

Поступило в Редакцию
25 сентября 1992 г.