

Влияние дефектности структуры кристаллов $\gamma\text{-La}_{2(1-x)}\text{Nd}_{2x}\text{S}_3$ на их спектроскопические свойства

© А.А. Мамедов[†]

Институт физики Национальной академии наук Азербайджана,
AZ 1143 Баку, Азербайджан

(Получена 13 апреля 2009 г. Принята к печати 3 июня 2009 г.)

Приводятся результаты исследования фотолюминесценции и комбинационного рассеяния света нелегированных монокристаллов $\gamma\text{-Ln}_2\text{S}_3$ (Ln — редкоземельный ион), а также кинетики распада уровня $^4F_{3/2}$ ионов неодима в этих кристаллах. Дается объяснение искажения кривой распада уровня $^4F_{3/2}$ ионов неодима при возбуждении светом с длиной волны $\lambda = 0.53$ мкм.

1. Введение

Халькогениды редкоземельных (РЗ) элементов состава Ln_2X_3 (здесь Ln — РЗ ион, X — ион халькогена) кристаллизуются в нескольких структурных типах, обозначаемых α , β , γ и др. [1]. Одним из них является дефектная γ -фаза переменного состава (с граничными составами Ln_2X_3 и Ln_3X_4), которая имеет объемно-центрированную кубическую решетку типа Th_3P_4 [2] с пространственной группой симметрии T_d^6-143d . Кристаллическая формула соединения записывается в виде $(\text{Ln}_{3-y}^{3+}\text{V}_y)\text{X}_4^{2-}e_{1-3y}^-$ [3]. Здесь y меняется от 0 до 1/3, V — вакансия в катионной подрешетке, e^- — электрон проводимости. При $y = 0$ образуется фаза состава Ln_2X_3 , в которой все катионные узлы заняты, и соединение обладает металлической проводимостью. При $y = 1/3$ образуется фаза другого граничного состава — Ln_3X_4 , в которой 1/3 катионных узлов в элементарной ячейке (ячейка состоит из четырех формульных единиц) вакантны, и соединение представляет собой изолятор. В пределах фазы концентрации электронов n и вакансий в катионной подрешетке N_V изменяются непрерывно: $n = n_0(1 - 3y) \text{ см}^{-3}$; $N_V = (6.25y) \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$, т.е. N_V изменяется от 0 до $2.08 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$, а n — в пределах от $6.25 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$ до 0 (при y , возрастающем от 0 до 1/3). В работе [4] показано, что катионные вакансии в $\gamma\text{-Ln}_3\text{X}_4$ имеют статистическое распределение по объему кристалла.

В работе [5] на основе исследования фотопроводимости и термостимулированного тока было идентифицировано энергетическое положение уровней центров в запрещенной зоне $\gamma\text{-Ln}_2\text{S}_3$. Пик стационарной фотопроводимости при 1.3 эВ, появляющийся в спектрах при 80 К, связывался с уровнем „быстрой“ рекомбинации (уровень I), а пик при 2.6 эВ — с уровнем „медленной“ рекомбинации (уровень II). На основе анализа кривых термостимулированного тока был сделан вывод о том, что вблизи дна зоны проводимости $\gamma\text{-Ln}_2\text{S}_3$ имеет место квазинепрерывное распределение ловушек. Обнаруженные в работе [5] центры возникают из-за дефектной структуры кристалла $\gamma\text{-Ln}_2\text{S}_3$.

Цель настоящей работы заключается в исследовании особенностей спектроскопических свойств кристаллов $\gamma\text{-La}_{2(1-x)}\text{Nd}_{2x}\text{S}_3$, обусловленных дефектностью их структуры. Нами исследованы спектрально-люминесцентные свойства кристаллов $\gamma\text{-La}_{2(1-x)}\text{Nd}_{2x}\text{S}_3$, кинетика распада возбужденного уровня $^4F_{3/2}$ иона Nd^{3+} в этих кристаллах, а также спектры комбинационного рассеяния света кристалла $\gamma\text{-La}_2\text{S}_3$.

2. Получение образцов и методики измерения

Монокристаллы $\gamma\text{-La}_2\text{S}_3$ с различной концентрацией ионов Nd^{3+} выращены из расплава в серосодержащей атмосфере [6].

Импульсное возбуждение люминесценции осуществлялось второй гармоникой лазера на гранате с неодимом (ЛТИПЧ-7), лазером на родамине 6G, длина волны генерации которого плавно перестраивалась в области 5600–6200 Å, и лазером на кристалле LiF с центрами окраски F_2^+ в области 8500–11 000 Å.

В качестве источников возбуждения стационарной люминесценции использовалась кинолампа КГМ 12-100 и аргоновый лазер.

Для регистрации спектров люминесценции использовался спектрометр СДЛ-1 и монохроматор МДР-2. Люминесценция исследуемых образцов регистрировалась фотоумножителем (ФЭУ-83) в одном из двух режимов: аналоговом — для средних интенсивностей и счетном — для крайне слабых световых потоков.

Кинетика затухания люминесценции регистрировалась на экране осциллографа или с помощью многоканального (2048 каналов) усреднителя сигналов марки 4202 (фирма PAR). Небольшая оптическая плотность образцов исключала влияние эффекта перепоглощения на кинетику распада возбужденного состояния. Отсутствие насыщения приемника специально контролировалось.

Штарковская структура спектров поглощения и люминесценции изучалась при помощи дифракционного спектрометра ДФС-12 с решетками 600 штрихов/мм. Ширина щелей обычно не превышала 0.02 мм.

[†] E-mail: tedd33@mail.ru

Спектры комбинационного рассеяния света кристаллов La_2S_3 возбуждались лазером на парах меди. Для получения спектра использовался двойной монохроматор фирмы „Spex“ (модель 1403) с голографическими дифракционными решетками, обладающими крайне низким уровнем паразитного рассеянного света от возбуждающей линии. Максимальное спектральное разрешение для данного монохроматора составляло $\sim 0.15 \text{ см}^{-1}$.

При регистрации комбинационного рассеяния света для отстройки от люминесценции матрицы и редкоземельных ионов применялся метод схемы совпадений. Сигнал комбинационного рассеяния света на выходе спектрометра регистрировался фотоумножителем ФЭУ-79 (с мультищелочным фотокатодом). С выхода формирователя отобранные и стандартизованные одноэлектронные импульсы подавались на первый вход схемы совпадений. Второй вход служил для подачи стробирующих, стандартизованных импульсов. Линия задержки обеспечивала одновременный приход на схему совпадений стробирующего импульса и импульса сигнала комбинационного рассеяния света. Временное окно схемы совпадений составляло $\tau = 10 \text{ нс}$. Таким образом, счет фотонов осуществлялся только в течение времени τ , равного в нашем случае длительности лазерного импульса, причем среднее число импульсов сигнала от одного возбуждающего лазерного импульса было, естественно, меньше единицы (временное разрешение ФЭУ-79 не превышало 10 нс). С выхода схемы совпадений импульсы сигнала подавались на цифровой счетчик фотонов, осуществляющий счет импульсов сигнала за выбранное время накопления и выдающий информацию в виде скорости счета импульсов сигнала (число импульсов в секунду).

3. Результаты эксперимента

При возбуждении неактивированного кристалла $\gamma\text{-La}_2\text{S}_3$ излучением с длиной волны $\lambda_{\text{exc}} = 0.53 \text{ мкм}$ при комнатной температуре наблюдается широкополосная люминесценция с максимумом на длине волны $\lambda = 0.775 \text{ мкм}$ (рис. 1). Эта собственная люминесценция неактивированного кристалла $\gamma\text{-La}_2\text{S}_3$ практически не возбуждается излучением с длиной волны $\lambda_{\text{exc}} = 0.6 \text{ мкм}$. При уменьшении температуры полоса собственной люминесценции испытывает сдвиг в высокоэнергетическую область спектра.

При малых концентрациях активатора в кристаллах $\gamma\text{-La}_{2(1-x)}\text{Nd}_{2x}\text{S}_3$ и возбуждении светом с $\lambda_{\text{exc}} = 0.53 \text{ мкм}$ на начальном участке кривой распада метастабильного уровня $^4F_{3/2}$ неодима наблюдается неэкспоненциальность (рис. 2), а на дальних стадиях распада имеет место его замедление. При увеличении плотности возбуждающего излучения форма кривой распада уровня $^4F_{3/2}$ неодима не изменялась. Это свидетельствует о том, что за наблюдаемую аномалию кооперативное явление не

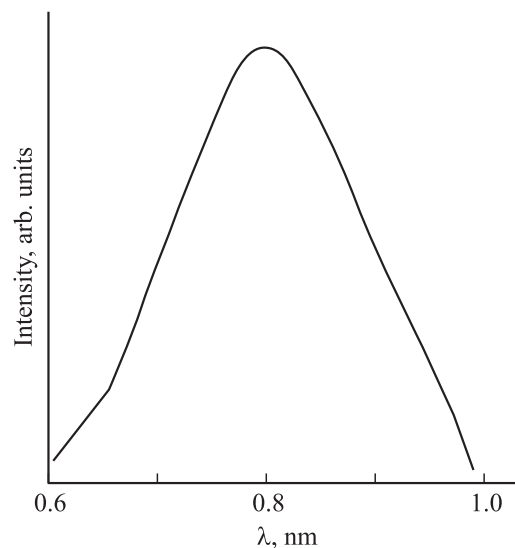


Рис. 1. Спектр люминесценции кристалла $\gamma\text{-La}_2\text{S}_3$ при возбуждении светом с длиной волны $\lambda_{\text{exc}} = 0.53 \text{ мкм}$. Температура измерений 300 К.

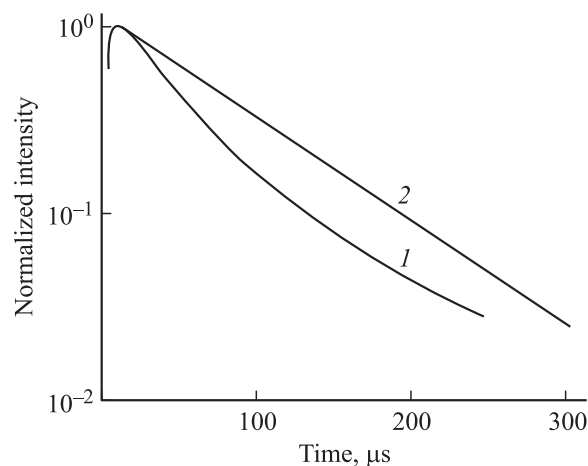


Рис. 2. Кривые релаксации люминесценции (распада метастабильного состояния $^4F_{3/2} \text{ Nd}^{3+}$) в кристалле $\gamma\text{-La}_2\text{S}_3$ с массовым содержанием Nd 0.9% при импульсном возбуждении с $\lambda_{\text{exc}} = 0.53$ (1) и 0.6 мкм (2).

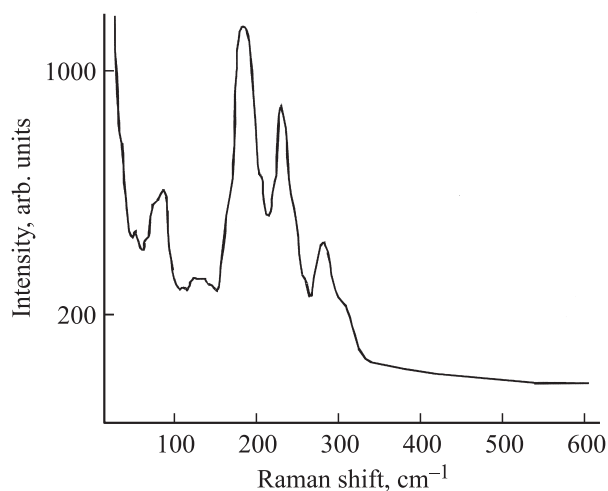


Рис. 3. Спектр комбинационного рассеяния $\gamma\text{-La}_2\text{S}_3$.

ответственно. При возбуждении светом с длиной волны $\lambda_{\text{exc}} = 0.6$ мкм наблюдается экспоненциальность (рис. 2).

На рис. 3 представлен спектр комбинационного рассеяния света кристалла $\gamma\text{-La}_2\text{S}_3$ при комнатной температуре. В спектрах комбинационного рассеяния света обращает на себя внимание необычно большая ширина линий.

При изменении длины волны возбуждения форма и положения линии люминесценции неодима в кристалле $\gamma\text{-La}_2\text{S}_3$ изменялись (рис. 4, а).

4. Обсуждение результатов

Для обсуждения результатов данной работы была использована схема, предложенная в работе [5] для энергетических положений ловушек в запрещенной зоне кристалла $\gamma\text{-La}_2\text{S}_3$. На основе этой схемы собственная люминесценция кристалла объясняется следующим образом.

Собственная люминесценция кристалла $\gamma\text{-La}_2\text{S}_3$ обусловлена рекомбинацией в донорно-акцепторных парах. В качестве доноров выступает квазинепрерывный набор мелких ловушек у дна зоны проводимости, а акцептором является центр, обуславливающий появление уровня II. Возбуждение собственной люминесценции неактивированных кристаллов $\gamma\text{-La}_2\text{S}_3$ светом с длиной волны $\lambda_{\text{exc}} = 0.53$ мкм осуществляется забросом электронов с уровня II на уровень квазинепрерывно распределенных ловушек. При обратном переходе электронов с уровней непрерывного набора ловушек на самый глубокий уровень II наблюдается широкополосная люминесценция неактивированного кристалла $\gamma\text{-La}_2\text{S}_3$ с максимумом на длине волны $\lambda = 0.775$ мкм. Увеличение температуры наряду с изменением ширины запрещенной зоны приводит к перераспределению электронов по донорным уровням, причем более мелкие (дающие вклад в высокоэнергетическую часть спектра собственной люминесценции) ионизируются при более низких температурах и раньше исключаются из процесса излучательной рекомбинации. При возбуждении светом с длиной волны $\lambda_{\text{exc}} = 0.6$ мкм энергия кванта недостаточна для заброса электронов с уровня II на уровень квазинепрерывно распределенных ловушек и потому собственная люминесценция не наблюдается.

Нами также был предложен механизм, объясняющий наличие неэкспоненциальности на начальном участке кривой распада метастабильного уровня ${}^4F_{3/2}$ неодима в кристаллах $\gamma\text{-La}_{2-2x}\text{Nd}_{2x}\text{S}_3$ при малых концентрациях активатора и возбуждении светом с длиной волны $\lambda_{\text{exc}} = 0.53$ мкм. Суть этого механизма заключается в следующем. При возбуждении кристалла $\gamma\text{-La}_2\text{S}_3$ с неодимом светом с длиной волны $\lambda_{\text{exc}} = 0.53$ мкм одновременно происходит возбуждение ионов Nd^{3+} и забрасывание электронов с уровня II на квазинепрерывно распределенные уровни ловушек. В возбужденных ионах неодима поглощенная ими энергия переносится в

метастабильное состояние ${}^4F_{3/2}$. Энергия, соответствующая переходу ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ ионов неодима (1.41 мкм), достаточна для заброса электрона из валентной зоны на уровень II. В результате этого взаимодействия ио-

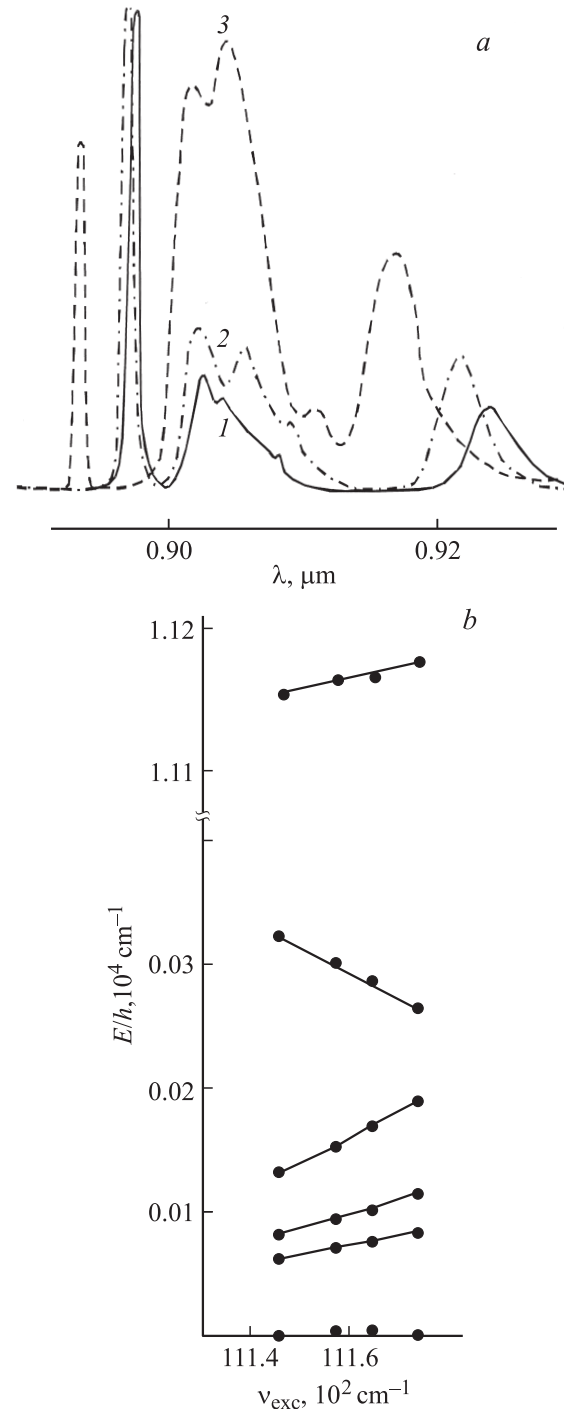


Рис. 4. Избирательные спектры люминесценции (а), снятые при гелиевой температуре через 25 мкс после окончания действия возбуждающего импульса света с длиной волны $\lambda_{\text{exc}} = 0.8974$ (1), 0.8964 (2), 0.8954 мкм (3) и зависимость энергии E штарковских компонент уровней ${}^4I_{9/2}$ и ${}^4F_{3/2}$ ионов Nd^{3+} в кристаллах $\gamma\text{-La}_2\text{S}_3$ от энергии возбуждающего излучения $h\nu_{\text{exc}}$ (б).

ны Nd^{3+} оказываются в низком возбужденном состоянии $^4I_{13/2}$, а электроны переходят из валентной зоны на уровень II. Таким образом, происходит перенос энергии с уровня $^4F_{3/2}$, что и является причиной наблюдаемой неэкспоненциальности на начальной стадии кинетики распада неодима в этих кристаллах.

Обсудим затягивание распада возбужденного состояния неодима при возбуждении излучением с $\lambda_{\text{exc}} = 0.53$ мкм. Из анализа кривых распада нами установлено, что скорость затухания собственной люминесценции уменьшается со временем — на дальних стадиях распада она становится значительно меньше скорости распада возбужденного состояния неодима $^4F_{3/2}$. Характерно, что при введении ионов неодима собственная люминесценция матрицы существенно гасится, при этом наблюдается модуляция широкополосного излучения матрицы полосами поглощения Nd^{3+} , а также уменьшение интенсивности широкополосного излучения там, где Nd^{3+} не поглощает. Закон распада возбужденного состояния неодима при возбуждении образца излучением с $\lambda_{\text{exc}} = 0.53$ мкм на дальних стадиях распада идентичен закону затухания собственной люминесценции. Это наводит на мысль о том, что при возбуждении активированного кристалла излучением с $\lambda_{\text{exc}} = 0.53$ мкм в области люминесценции неодима имеет место суперпозиция излучений неодима и матрицы. Однако совпадение законов затухания собственной люминесценции и люминесценции неодима может быть и тогда, когда имеет место передача энергии от ловушек примесным центрам неодима, если скорость этой передачи меньше скорости распада возбужденного состояния неодима. Тот факт, что люминесценция не наблюдается, например, в области $\lambda = 0.99$ мкм, где неодим не излучает, а кинетика распада возбужденного состояния неодима, измеренная в области ~ 0.9 мкм (переход $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$), совпадает с кинетикой распада, измеренной в области ~ 1.06 мкм (переход $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$), свидетельствует о втором механизме затягивания распада возбужденного состояния неодима при возбуждении излучением с $\lambda_{\text{exc}} = 0.53$ мкм. Таким образом, обнаруженный экспериментальный факт обусловлен медленным переносом энергии от ловушек к ионам неодима. При повышении температуры наблюдалось увеличение скорости распада, а при понижении температуры — напротив, уменьшение. С ростом температуры вследствие увеличения скорости высвобождения захваченных ловушками электронов „затягивание“ люминесценции на переходе $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_J$ исчезает.

Причинами наблюдаемых необычно больших шириных линий в спектрах комбинационного рассеяния света в кристаллах $\gamma\text{-La}_2\text{S}_3$ могут быть, в частности, структурное несовершенство или даже аморфность кристалла и вследствие этого нарушение правил отбора. Вероятнее первое предположение, так как для полуторных сульфидов характерна дефектность решетки из-за большого числа катионных вакансий. В таких кристаллах вследствие нарушения трансляционной симметрии условие равенства волновых векторов падающего и рассеянного

света $\mathbf{k}_1 = \mathbf{k}_2$ ($\mathbf{q} = 0$) становится необязательным и заменяется условием $\mathbf{k}_1 = \mathbf{k}_2 + \mathbf{q}$, где \mathbf{q} — волновой вектор фонона. Таким образом, появляется возможность участия в рассеянии фононов с любым q , и амплитудная характеристика в спектре комбинационного рассеяния коррелирует с плотностью фононных состояний в кристалле. Некоторым подтверждением этого является наблюдаемое совпадение спада интенсивности комбинационного рассеяния света с частотой в стоксовом и антистоксовом спектрах, поскольку последний более явно связан с плотностью фононных состояний.

Как уже отмечалось выше, кристалл $\gamma\text{-La}_{2-2x}\text{Nd}_{2x}\text{S}_3$ относится к разупорядоченным структурам типа Th_3P_4 . В структуре фосфида тория каждый атом Th окружен восемью атомами P, находящимися от него на равных расстояниях и образующих „скрученный нормальный восьмивершинник“ ThP_8 симметрии $(\bar{4}-S_4)$. Шесть атомов Th окружают на равных расстояниях атом P, образуя деформированный (скрученный) октаэдр симметрии $3-C_3$. В халькогенидах Ln_2X_3 позиции атомов тория занимают атомы лантаноидов, а позиции P — атомы серы, селена или теллура. Координационный полиэдр атома Th (Ln) можно представить как бы образованным двумя проникающими тетраэдрами. В кристалле $\gamma\text{-La}_{2(1-x)}\text{Nd}_{2x}\text{S}_3$ одна треть катионных узлов в элементарной ячейке (ячейка состоит из четырех формульных единиц) вакантны и эти вакансии имеют беспорядочное распределение по объему кристалла. Таким образом, беспорядочно распределенные вакансии искажают кристаллическое поле, действующее на ионы, оказавшиеся вблизи них. В отличие от простых многоцентровых кристаллов, в оптических спектрах которых каждому центру принадлежат четко разрешенные линии, в разупорядоченных системах такого разделения нет даже при очень низких температурах, и их спектры характеризуются широкими полосами, представляющими собой суперпозицию множества линий. Контуры полос поглощения и люминесценции активаторных ионов в разупорядоченных кристаллах являются неоднородно уширенными при любых температурах. Это обстоятельство отчетливо проявлялось в спектрах поглощения и люминесценции ионов неодима в кристалле $\gamma\text{-La}_2\text{S}_3$, снятых при 4.2 К. Спектральные линии являлись неэлементарными, что затрудняло построение схемы штарковского расщепления.

При изучении люминесцентных свойств большого ряда разупорядоченных лазерных кристаллов с ионами Nd^{3+} в [7] была предложена концепция квазицентра активатора, которая впоследствии себя не оправдала при исследовании спектров. Под квазицентром понимается некое мыслимое статическое построение, которое обобщает свойства множества элементарных центров, отличающихся по структуре, но имеющих близкое штарковское расщепление энергетических состояний. Ясно, что построение штарковского расщепления без учета неоднородного уширения полосы поглощения и люминесценции (при стационарном возбуждении) в рамках

концепции квазицентра активатора является неправильным. Поэтому возникла необходимость исследования тонкой структуры спектров ионов неодима в кристалле $\gamma\text{-La}_2\text{S}_3$. Эти исследования были проведены с применением методов селективного резонансного лазерного возбуждения и спектроскопии временного разрешения.

На рис. 4 представлены избирательные спектры люминесценции и диаграмма штарковских расщеплений ионов Nd^{3+} в кристалле $\gamma\text{-La}_2\text{S}_3$. При возбуждении с коротковолновой стороны полосы поглощения, соответствующей переходу ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4F_{3/2}$, в спектрах люминесценции проявляется слабая структура перехода ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$. Поэтому было решено возбуждать в области длинноволновой стороны полосы поглощения, от $\lambda_{\text{exc}} = 0.893$ до 0.8974 мкм с шагом 0.001 мкм. При возбуждении светом с $\lambda_{\text{exc}} = 0.8974$ мкм в спектрах люминесценции, снятых при 4.2 К, проявляется тонкая структура в наилучшем виде (рис. 4, а, кривая 1). При смещении на 0.001 мкм в коротковолновую сторону, т.е. при возбуждении светом с $\lambda_{\text{exc}} = 0.8964$ мкм (рис. 4, а, кривая 2), в спектре люминесценции тонкая структура проявляется по-прежнему, но при этом максимумы полос люминесценции смещаются в разные стороны спектра. При следующем смещении на 0.001 мкм в коротковолновую сторону спектра поглощения, при возбуждении светом с длиной волны $\lambda_{\text{exc}} = 0.8954$ мкм (рис. 4, а, кривая 3), в спектрах люминесценции полосы, соответствующие переходам между штарковскими компонентами мультиплетов ${}^4F_{3/2}$ и ${}^4I_{9/2}$, неоднородно уширились. Таким образом, анализ спектров люминесценции, полученных при селективном резонансном лазерном возбуждении, показал, что они существенно отличаются от спектров при неселективном возбуждении и сильно зависят от длины волны возбуждения.

В предположении, что энергия перехода ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4F_{3/2}$ является показателем силы поля лигандов и в зависимости от этого параметра была построена схема штарковских расщеплений мультиплета ${}^4I_{9/2}$ в различных оптических центрах в матрице (рис. 4, б). Определение энергий уровней осуществлялось по положению максимумов в спектре люминесценции с отсчетом от нижней штарковской компоненты основного состояния ${}^4I_{9/2}$.

Данная диаграмма показывает связь между энергиями различных штарковских уровней состояний ${}^4F_{3/2}$ и ${}^4I_{9/2}$, их коррелированные изменения и количественные значения величин штарковских расщеплений мультиплета ${}^4I_{9/2}$ в различных центрах.

5. Заключение

Впервые проведено детальное комплексное исследование особенностей спектроскопических свойств кристалла $\gamma\text{-La}_{2(1-x)}\text{Nd}_{2x}\text{S}_3$, обусловленных дефектностью их структуры. В кристаллах $\gamma\text{-La}_{2(1-x)}\text{Nd}_{2x}\text{S}_3$, из-за взаимодействия возбужденных электронов полупроводниковой основы с $4f$ -электронами активатора, при возбуждении

светом с длиной волны $\lambda_{\text{exc}} = 0.53$ мкм обнаружено искажение кривой распада метастабильного уровня ${}^4F_{3/2}$ неодима. С применением метода селективного лазерного возбуждения определены положения штарковских уровней основных мультиплетов для разных центров иона неодима.

Список литературы

- [1] А.В. Голубков, Е.В. Гончарова, В.П. Жузе. *Физические свойства халькогенидов редкоземельных элементов* (Л., Наука, 1973) с. 180.
- [2] K. Meisel. *Ztschr. Anorg. Allgemeine Chem.*, **240**, 300 (1939).
- [3] W.H. Zachariasen. *Acta Crystallogr.*, **1**, 265 (1948).
- [4] W.H. Zachariasen. *Acta Crystallogr.*, **20**, 57 (1949).
- [5] А.Н. Георгобиани, М.В. Глушков, А.А. Камарзин. *Квант. электрон.*, **7**, 1515 (1982).
- [6] Е.И. Ярембаш, А.А. Елисеев. *Халькогениды редкоземельных элементов* (М., Наука, 1975) с. 73.
- [7] А.А. Каминский. *ЖЭТФ*, **2**, 407 (1970).

Редактор Л.В. Шаронова

Influence of structure defects of $\gamma\text{-La}_{2(1-x)}\text{Nd}_{2x}\text{S}_3$ crystals on spectroscopic properties

A.A. Mamedov

Institute of Physics,
National Academy of Sciences of Azerbaijan,
AZ 1143 Baku, Azerbaijan

Abstract Results of investigation of photoluminescence and Raman spectra of single crystals $\gamma\text{-Ln}_2\text{S}_3$ (Ln is a rare-earth ion) and decay kinetics of ${}^4F_{3/2}$ level of neodymium in the crystals are presented. Explanation of distortion of ${}^4F_{3/2}$ neodymium level decay curve under excitation by the radiation at $\lambda = 0.53 \mu\text{m}$ is given.