

УДК 621.315.592

Матричный расчет спектральных характеристик $A^{IV}B^{VI}$ полупроводников, легированных ионами группы железа

© И.С. Курчатов, Е.Ф. Кустов

Национальный исследовательский университет „МЭИ“,
111250 Москва, Россия

E-mail: kurchatovivan@mail.ru

(Получена 24 августа 2017 г. Принята к печати 28 ноября 2017 г.)

Предложен метод матричного расчета спектральных характеристик полупроводников $A^{IV}B^{VI}$, легированных ионами группы железа, учитывающий все возможные взаимодействия в ионе и влияние внутримолекулярных полей окружения различной симметрии. Разработан метод вычисления силы осцилляторов в базисе собственных функций результирующих состояний электронных конфигураций $3d^7$, $3d^8$, $3d^6$. Исследованы спектральные закономерности энергетической структуры Co^{2+} , Ni^{2+} и Fe^{2+} для материалов ZnO, ZnS, ZnSe, ZnTe, CdO, CdS, CdSe, CdTe. Выявлены все возможные спектральные полосы в ионах группы железа, имплантированных в полупроводники $A^{IV}B^{VI}$ в диапазоне 1.3–3 мкм. Проведена оценка возможности получения лазерного эффекта на этих материалах.

DOI: 10.21883/FTP.2018.07.46034.8542

1. Введение

Постоянно возрастающие объемы информации, передаваемые волоконно-оптическими линиями связи, обуславливают необходимость расширения диапазона частот передающего излучения. Как показывают исследования [1], поиск источников излучения в спектральном диапазоне 1.3–3 мкм, особенно имеющих частоты, отличные от уже используемых в существующих устройствах, имеет большое практическое значение.

В качестве источников излучения наиболее оптимальными являются полупроводниковые лазеры [2], которые характеризуются большим диапазоном генерируемой мощности в непрерывном и импульсном режимах и большим быстродействием при импульсной модуляции, а их частота излучения может перестраиваться в пределах области люминесценции [3]. По сравнению с другими типами лазеров они имеют наибольший коэффициент полезного действия, а также меньшие массу и габариты.

Предметом большого интереса для конструирования полупроводниковых лазеров являются полупроводники $A^{IV}B^{VI}$, легированные ионами Co^{2+} , Fe^{2+} , Ni^{2+} . Ионы этой группы обладают широкими линиями спектров поглощения и испускания, что представляет интерес для перенастраиваемых среднеинфракрасных лазеров [4]. Работы, проведенные в этой области, в большинстве своем экспериментальные и посвящены единственному иону в единственном полупроводнике [5,6] или единственному иону в небольшом массиве полупроводников [7,8]. Некоторые работы посвящены отдельным типам полупроводников [9,10], полученных диффузным методом [11], а также импульсно-периодическим лазерам [12,13].

Общая теория лигандной структуры окружения ионов группы железа разработана в [14–19]. Однако методов расчета амплитудно-спектральных характеристик люми-

несценции ионов группы железа в полупроводниках, учитывающих все возможные взаимодействия полей в ионе и взаимодействия иона с полями лигандного окружения различной симметрии, не создано, что приводит к существенным трудностям при создании полупроводниковых лазеров.

В качестве объектов исследования были выбраны ионы Co^{2+} , Fe^{2+} , Ni^{2+} в массиве полупроводников $A^{IV}B^{VI}$ ($A = Zn, Cd$; $B = O, S, Se, Te$).

Для исследования амплитудно-спектральных характеристик люминесценции ионов группы железа в полупроводниках были разработаны два матричных метода: метод расчета энергий (длин волн) переходов и метод расчета сил осцилляторов для переходов.

Цель данной работы — разработка методов расчета амплитудно-частотных характеристик полос люминесценции молекулярных структур с ионами группы железа в полупроводниках $A^{IV}B^{VI}$ ($A = Zn, Cd$; $B = O, S, Se, Te$) и расчет центральных длин волн и сил осцилляторов всех полос люминесценции в спектральном диапазоне прозрачности оптических волокон (1.3–3 мкм).

2. Матричный метод расчета энергетических характеристик ионов переходной группы железа

Использовался теоретический метод матричного расчета энергетических характеристик ионов группы железа, учитывающий взаимодействия в ионе и влияние внутримолекулярных полей различной симметрии [20,21]. Производился расчет значений энергетических уровней для свободного иона, расчет изменений энергетической структуры иона при его нахождении в поле окружения лигандов материала лазера определенной симметрии,

расчет параметра взаимодействия с кристаллическим полем, расчет полной матрицы всех взаимодействий, существующих в ионе.

Подобный метод [22] был применен для расчета магнитных характеристик иона кобальта в полупроводниках $A^{II}B^{VI}$. Авторы [23] рассчитали этим методом энергии переходов иона в массиве полупроводников $A^{II}B^{VI}$. В этой работе при расчетах были учтены не все возможные взаимодействия в ионе и с полями окружения. Эти недостатки были устранены в предлагаемом авторами методе расчета.

Заметим, что размерность матрицы для Fe^{2+} составляет 210×210 , для Co^{2+} — 120×120 , а для Ni^{2+} — 45×45 .

Матричные элементы рассчитывались как суммы коэффициентов взаимодействия электронных состояний с потенциалами кристаллического, электростатического, спин-орбитального взаимодействий. Собственные значения этой матрицы представляют собой набор энергетических уровней Co^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{2+} в легированных этими ионами полупроводниках $A^{II}B^{VI}$.

В основе матрицы взаимодействий лежит Гамильтониан, который описывает энергетическую структуру иона. Гамильтониан включает в себя следующие взаимодействия: электростатическое взаимодействие электронов друг с другом V_{qq} , спин-орбитальное H_{SO} и взаимодействие H_{CF} , учитывающее влияние внутрикристаллического поля. Гамильтониан этих взаимодействий для ионов переходной группы железа с электронными конфигурациями $3d^7$, $3d^8$, $3d^6$ имеет следующую структуру:

$$H = V_{qq} + H_{CF} + H_{SO}. \quad (1)$$

Электростатическое взаимодействие между электронами отвечает за распределение энергетических уровней по мультиплетам с определенными квантовыми числами орбитального L и спинового момента количества движения S . Матричные элементы электростатических и обменных взаимодействий как двухэлектронные операторы определяются формулой [24,25]

$$\begin{aligned} V_{qq}(l_1 l_2 SL) = & f_k(l_1 l_2 L, 2)C_{fk}(l_1 l_2 2)F_2 \\ & + f_k(l_1 l_2 L, 4)C_{fk}(l_1 l_2 4)F_4 \\ & + (-1)^S g_k(l_1 l_2 L, 2)C_{gk}(l_1 l_2 2)G_2 \\ & + (-1)^S g_k(l_1 l_2 L, 1)C_{gk}(l_1 l_2 1)G_1, \end{aligned} \quad (2)$$

где l_1, l_2 — орбитальные квантовые числа, k — порядок потенциала взаимодействия с возможными значениями $0, 2, 4, F_2, F_4$ и G_2, G_1 — параметры электростатических и обменных взаимодействий. Коэффициенты f_k, g_k, C_{fk} и C_{gk} выражаются через $3j$ и $6j$ коэффициенты [26,27] как

$$f_k(l_1 l_2 L, k) = (-1)^{l_1+l_2+L} \begin{Bmatrix} l_1 & l_2 & L \\ l_2 & l_1 & k \end{Bmatrix}, \quad (3)$$

$$g_k(l_1 l_2 L, k) = \begin{Bmatrix} l_1 & l_2 & L \\ l_2 & l_1 & k \end{Bmatrix}, \quad (4)$$

$$\begin{aligned} C_{fk}(l_1 l_2 k) = & (-1)^{l_1+l_2+L}(2l_1+1)(2l_2+1) \\ & \times \begin{Bmatrix} l_1 & k & l_1 \\ 0 & 0 & 0 \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} l_2 & k & l_2 \\ 0 & 0 & 0 \end{Bmatrix}, \end{aligned} \quad (5)$$

$$C_{gk}(l_1 l_2 k) = (-1)^{l_1+l_2+L}(2l_1+1)(2l_2+1) \begin{Bmatrix} l_2 & k & l_2 \\ 0 & 0 & 0 \end{Bmatrix}^2. \quad (6)$$

Матричные элементы обменных взаимодействий с параметрами G_1 и G_2 существуют только для p - и d -состояний и определяются следующим образом:

$$H_{ex} = g_2(d)G_2 + g_1(p)G_1, \quad (7)$$

где

$$g_2(d) = (-1)^S g_k(2, 0, 2, 2)C_{gk}(2, 0, 2),$$

а

$$g_1(p) = (-1)^S g_k(1, 0, 1, 1)C_{gk}(1, 0, 1).$$

Матричные элементы оператора спин-орбитальных взаимодействий вычисляются по формуле [28]:

$$H_{SO}(l_1 l_2 S_1 S_2 L_1 L_2 J) = \xi_d V_d(l_1 l_2 S_1 S_2 L_1 L_2 J), \quad (8)$$

где

$$\begin{aligned} V_d(l_1 l_2 S_1 S_2 L_1 L_2 J) = & (-1)^{(l_1+l_2+1+L_1-L_2-J)} \\ & \times \sqrt{2(2l_2+1)(2L_1+1)(2S_1+1)(2L_2+1)(2S_2+1)} \\ & \times \begin{Bmatrix} l_2 & l_1 & L_1 \\ L_2 & 1 & l_2 \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} 1/2 & 1/2 & S_1 \\ S_2 & 1 & 1/2 \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} L_1 & S_1 & J \\ S_2 & L_2 & 1 \end{Bmatrix}, \end{aligned} \quad (9)$$

а ξ_d — константа спин-орбитального взаимодействия.

Матричный оператор взаимодействия с потенциалом кристаллического поля имеет следующие матричные элементы:

$$\begin{aligned} V_{gf}(l_1 l_2 SL_1 L_2 J_1 J_2 q_1 q_2) = & \\ = \sum_{k,q} A_{kq} \begin{Bmatrix} J_1 & k & J_2 \\ q_1 & q & q_2 \end{Bmatrix} C_{gf}(l_1 l_2 SL_1 L_2 J_1 J_2 k), \end{aligned} \quad (10)$$

где

$$\begin{aligned} C_{gf}(l_1 l_2 SL_1 L_2 J_1 J_2 k) = & (-1)^{l_1+l_2+S_1+J_2} \\ & \times \sqrt{(2L_1+1)(2J_1+1)(2L_2+1)(2J_2+1)} \\ & \times \begin{Bmatrix} l_2 & L_1 & l_1 \\ L_2 & l_2 & k \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} L_1 & J_1 & S \\ J_2 & L_2 & k \end{Bmatrix}. \end{aligned} \quad (11)$$

Квадратные скобки в уравнении обозначают коэффициент Клебша-Гордона, который определяется по формуле

$$\begin{Bmatrix} J_1 & k & J_2 \\ q_1 & q & q_2 \end{Bmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2J_1+1}} \begin{Bmatrix} J_1 & k & J_2 \\ q_1 & q & q_2 \end{Bmatrix}. \quad (12)$$

Как правило, в случае полупроводников типа $A^{II}B^{VI}$ симметрия активного центра кристаллического поля описывается как имеющая тетраэдрическую часть (T_d) и тригональную часть (C_{3v}), которые определяют набор параметров кристаллического поля со значениями k , $q = 2, 0; 4, 0; 4, 3; 4, -3$. Но удобнее будет использовать хорошо известные параметры кристаллического поля, соответствующие чистому тетраэдрическому (параметр D_q) и тригональному (параметры D_E) компонентам потенциала кристаллического поля:

$$A_{20} = A_{2E}, \quad A_{40} = 21Dq - \frac{\sqrt{7}}{6} D_{4E},$$

$$A_{44} = 3\sqrt{\frac{35}{2}} Dq - \sqrt{\frac{7}{24}} D_{4E}, \quad A_{4-4} = A_{44}. \quad (13)$$

Наконец, операторы взаимодействия в Гамильтониане выражаются через следующие параметры: ξ_d — константа спин-орбитального взаимодействия, A_{20}, A_{40}, A_{44} — параметры взаимодействия с потенциалом кристаллического поля тетраэдрической (T_d) симметрии (D_q), а D_{2E}, D_{4E} — параметры низкой симметрии потенциала кристаллического поля.

Важнейшими физическими явлениями в твердотельных лазерах являются поглощение и излучение света активными ионами. Эти явления подразумевают переход электронов из основного состояния в возбужденное и последующую их релаксацию (обратный переход). Очевидно, что для описания и изучения этих процессов и свойств вначале необходимо обладать информацией о расположении энергетических уровней системы.

Указанная задача решается в два этапа: во-первых, рассчитываются значения энергетических уровней для свободного иона, во-вторых решается подзадача расчета изменений энергетической структуры иона при его нахождении в поле окружения лигандов материала лазера определенной симметрии. Общая теория лигандной структуры окружения ионов группы железа разработана в [2,5,7].

Параметры кристаллического поля (D_q) и электростатического взаимодействия (B) вычисляются по следующей формуле:

$$D_q = k \frac{z_L r_{3d}^4}{R_{AL}^5}, \quad (14)$$

где Z_L — заряд лигандов B , r_{3d}^4 — радиус $3d$ оболочки иона ($Co^{2+}, Ni^{2+}, Fe^{2+}$), R_{AL} — расстояние между атомами A и $L = B$ в кристаллической решетке $A^{II}B^{VI}$, k — координационное число окружения иона (для тетраэдрического окружения иона $k = 4$).

В полупроводниковых кристаллах ионно-ковалентного типа заряд лигандов может сильно отличаться от ионных зарядов для чисто ионной химической связи. Поэтому имеет смысл переопределить значения зарядов лигандов

через параметр D_q :

$$z_L = \frac{R_{AL}^5}{k r_{3d}^4} Dq, \quad (15)$$

где $z_L = \frac{R_{AL}^5}{k a_0 r_{3d}^4} \frac{Dq}{8065 \cdot 27.2}$, если использовать атомную систему единиц, в то время как a_0 — боровский радиус. Например, для кобальта $a_0 = 52.9$ пм, $r_{3d} = 65$ пм.

Далее определяем зависимость параметра кристаллического поля Dq (cm^{-1}) и электростатического взаимодействия B (cm^{-1}) от межатомного расстояния AL (пм) в кристаллах $A^{II}L^{VI}$: $A = Zn, Cd, L = O, S, Se, Te$. После чего вычисляем два параметра электростатического взаимодействия B и C для соответствующего иона (Co^{2+}, Ni^{2+} или Fe^{2+}) в нужном полупроводнике ($ZnO, ZnS, ZnSe, ZnTe, CdO, CdS, CdSe, CdTe$) методом линейной аппроксимации. Более подробно вывод формул описан в работах [24,29,30].

Вычисленные спектроскопические параметры Dq, B и C подставляются в набор матриц полного энергетического взаимодействия для электронной конфигурации типа d^7, d^8, d^6 [18,19]. При этом учитываем, что в связи с тем, что симметрия ионов группы железа в кристаллах $A^{II}B^{VI}$ является тетраэдрической, значения 13 параметров кристаллического поля низкой симметрии можно не учитывать.

В результате получаем набор энергий переходов с основного уровня на остальные уровни и сил осцилляторов в базисе собственных функций результирующих состояний электронных конфигураций.

Сила осциллятора конкретного перехода определяет вероятность перехода на этот конкретный уровень при возбуждении материала. Так как при возбуждении в любом случае произойдет какой-то переход, вероятность перехода позволяет оценить вклад каждого перехода относительно остальных в общий спектр поглощения вещества. На спектральной картине это отношение отвечает относительной площади под графиком той или иной полосы поглощения в пределах спектра поглощения.

По силе осциллятора можно судить о добротности лазера, реализованного на основе этого конкретного перехода, т. е. о вероятности перехода, а из этого можно определить амплитуду спектра. Энергия перехода позволяет судить о длине волны люминесценции при этом переходе.

Поскольку d^n -состояния имеют много уровней, разделенных на несколько групп, и спектры поглощения переходов характеризуются широкими полосами, удобно представить теоретические данные спектрального распределения перехода между основным и возбужденным состояниями как функцию длины волны, имеющую гауссову форму. Таким образом, теоретическое моделирование спектров может быть выполнено по следующей формуле для эффективного поперечного сечения переходов

поглощения:

$$Q_\lambda = \sum_{v=5}^{70} \frac{Q_v}{\lambda} \exp \left[\frac{\left(\frac{10^7}{\lambda} + E_0 - E_v \right)^2}{S_v^2} \right], \quad (16)$$

где E_0, E_v — энергии основного и v -состояний, S_v — параметр дисперсии ширины полосы.

При расчете мы использовали матрицу всех взаимодействий электронной конфигурации d^7 120×120 для соединений иона кобальта, d^6 210×210 — для иона железа и d^8 40×40 — для иона никеля, с параметризацией В, С, D_q и 13 параметров кристаллического поля низкой симметрии [19,20]. В упомянутых расчетах симметрия окружения ионов в кристаллах $A^{II}B^{VI}$ тетраэдрическая, поэтому можно ограничиться одним параметром кристаллического поля D_q .

3. Метод вычисления сил осцилляторов

Сила колебаний осциллятора f и время затухания τ связаны следующими формулами:

$$f_{JJ'} = \frac{3\varepsilon\lambda_{JJ'}^2}{8\pi^2Cr_0\tau_{JJ'}}, \quad \frac{3}{8\pi^2Cr_0} = 4.52 \text{ см}^{-2} \cdot \text{с},$$

$$f_{JJ'} = 4.52 \frac{C^2\varepsilon}{v^2\tau_{JJ'}} = 1.13 \cdot 10^{-8} \left(\frac{\lambda_{JJ'}}{500} \right)^2 \frac{\varepsilon}{\tau_{JJ'}}$$

$$= 1.13 \cdot 10^{-8} \left(\frac{20000}{E_{JJ'}} \right)^2 \frac{\varepsilon}{\tau_{JJ'}},$$

$$f_{JJ'} = 4.52 \frac{\varepsilon}{E_{JJ'}^2\tau_{JJ'}},$$

где приняты следующие обозначения: скорость света $C = 3 \cdot 10^{10}$ см/с, радиус электрона $r_0 = 2.82 \cdot 10^{-13}$ см, время затухания τ (с), длина волны λ (см), энергия перехода E (см⁻¹). Коэффициент локального поля атома примеси местного эффекта поляризации равен

$$\varepsilon = \frac{9n}{(n^2 + 2)^2}, \quad (17)$$

где n — коэффициент преломления.

Вероятность перехода A связана с эффективным поперечным сечением Q следующей формулой:

$$A_{JJ'} = 8\pi Cn^2 \frac{2J+1}{2J'+1} \int E^2 Q_{JJ'}(E) d(E),$$

где E — частота перехода электрона в см⁻¹.

Сила колебаний осциллятора для электродипольного перехода, вынужденного кристаллическим полем, равна

$$f_{JJ'} = E_{JJ'} a_2 U_{JJ'}^2 = 4.52 \frac{\varepsilon}{E_{JJ'}^2 \tau_{JJ'}}. \quad (18)$$

Здесь a_2 — параметр интенсивности (в см) определяется из уравнения (18). Для расчета вероятности переходов

поглощения используются матричные элементы тензорного оператора:

$$a_2 \left[U_2^2(jj') + U_4^2(jj') \right] = a_2 U_{JJ'}^2, \quad (19)$$

где $U_2(JJ')$ и $U_4(JJ')$ — матричные элементы тензорного оператора электродипольных переходов, индуцированных CF-потенциалом нечетного порядка. Параметр интенсивности может быть рассчитан по формуле

$$a_2 = 4.52 \frac{\varepsilon}{E_{JJ'}^2 \tau_{JJ'} U_{JJ'}^2}.$$

Используя известное значение a_2 , можно вычислить силу колебаний и время затухания:

$$f_{JJ'} = E_{JJ'} a_2 U_{JJ'}^2, \quad \tau_{JJ'} = 4.52 \frac{\varepsilon}{E_{JJ'}^2 f_{JJ'}}.$$

4. Анализ результатов исследования

Из результатов проведенного исследования следует (рис. 1), что ионы Co^{2+} в ZnO и ZnS имеют наибольшее среди исследованных материалов количество переходов (по девять) с длиной волны в целевой области 1.3–3 мкм, из них пять — в ZnO и четыре — в ZnS попадают в область 1.3–2.16 мкм. Ионы Co^{2+} в CdO и в ZnSe имеют по семь и пять переходов соответственно, а в ZnTe, CdS, CdSe, CdTe всего по четыре перехода.

Каждое из исследованных соединений имеет некоторое количество переходов, лежащих в окне прозрачности соответствующего полупроводника. Так, Co^{2+} имеет по десять переходов, лежащих вне запрещенной зоны CdO и CdS, девятнадцать — в CdTe и двадцать восемь — в CdSe. В ZnO ионы Co^{2+} имеют четыре перехода, два — в ZnS, девять — в ZnSe и двенадцать — в ZnTe.

Общее количество обнаруженных переходов для соединений кобальта, находящихся в целевом диапазоне, составило 94. Из них 13 имеют относительно высокую силу осциллятора, чтобы быть использованными в качестве лазерных материалов.

Из результатов проведенных исследований следует (рис. 2), что ионы Ni^{2+} в CdO, CdS, ZnO, ZnS и ZnSe

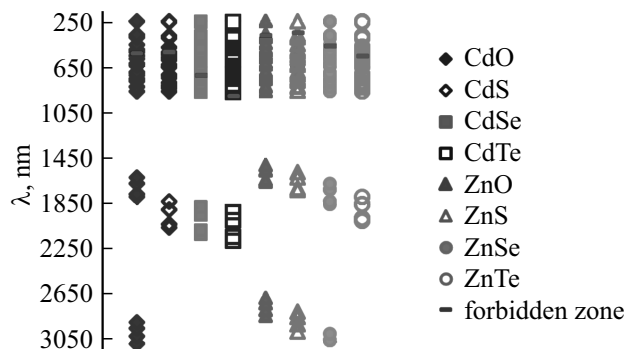


Рис. 1. Длины волн переходов ионов Co^{2+} в массиве полупроводников $A^{II}B^{VI}$.

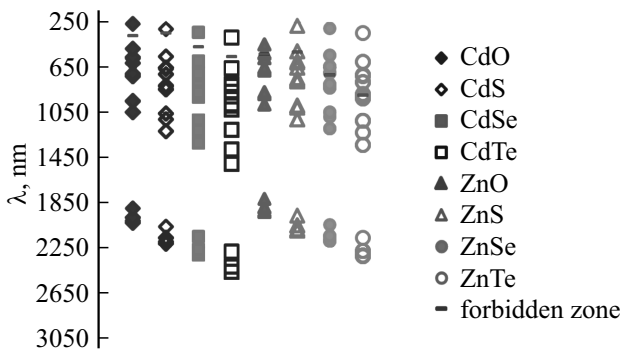


Рис. 2. Длины волн переходов ионов Ni^{2+} в массиве полупроводников $A^{II}B^{VI}$.

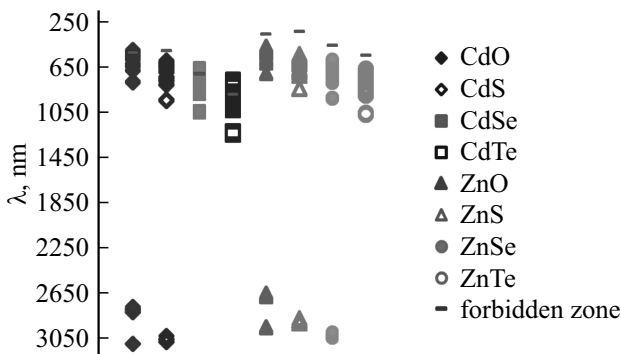


Рис. 3. Длины волн переходов ионов Fe^{2+} в массиве полупроводников $A^{II}B^{VI}$.

имеют по четыре перехода в целевой области 1.3–3 мкм, CdSe и ZnTe имеют по пять переходов, а CdTe — шесть.

Большая часть из исследованных соединений имеет некоторое количество переходов, лежащих в окне прозрачности соответствующего полупроводника. Так, Ni^{2+} имеет два перехода, лежащих вне запрещенной зоны CdO, один — в CdS, три — в CdTe и пять — в CdSe. В ZnO ионы Ni^{2+} не имеют переходов вне запрещенной зоны, но имеют по одному — в ZnS, ZnSe и ZnTe.

Общее количество выявленных переходов для соединений никеля, находящихся в целевом диапазоне, составило 36. Из них 9 имеют относительно высокую силу осциллятора, чтобы быть использованными в качестве лазерных материалов.

По сравнению с материалами, легированными кобальтом и никелем, легированные железом полупроводники типа $A^{II}B^{VI}$ имеют гораздо меньше полос люминесценции в окне прозрачности оптических волокон 1.3–3 мкм. Как показано на рис. 3, ионы Fe^{2+} в ZnO показывают самое большое количество переходов (пять) с длиной волны в целевой области 1.3–3 мкм, в CdO и ZnS — по три перехода. Установлено, что ионы Fe^{2+} в ZnSe имеют один переход, расположенный внутри исследуемого диапазона и два перехода в непосредственной близости к границе целевой области, а ионы в CdSe, CdTe и ZnTe

вообще не имеют переходов с длиной волны в целевой области.

Ионы железа в полупроводниках $A^{II}B^{VI}$ также имеют меньше переходов в пределах окна прозрачности соответствующих полупроводников. Так, ионы Fe^{2+} в CdS, а также во всех соединениях цинка (ZnO, ZnS, ZnSe, ZnTe) не имеют переходов вне пределов запрещенной зоны. Ионы Fe^{2+} имеют три перехода в CdO, девять — в CdSe и десять — в CdTe.

Соединения железа имеют в общей сложности 14 переходов в соединениях с исследованными полупроводниками, 12 из них имеют относительно высокую силу осциллятора, чтобы быть использованными в качестве лазерных материалов.

Так как взаимодействие $3d$ электронов ионов кобальта с электронами матрицы полупроводника [16] в связи с малой концентрацией ионов меньше, чем взаимодействие между электронами полупроводника, внедрение их в полупроводник не оказывает влияния на зонную структуру. Как видно из рис. 4, где приведен пример зонной структуры ZnSe [31], энергии $3d$ электронов лежат в запрещенной зоне. Энергии отдельных уровней приведены в работе [32].

Для подтверждения достоверности полученных результатов и эффективности созданных методов расчета были сравнены расчетные значения параметров спектра ионов Co^{2+} с измеренными экспериментально другими авторами [5,24,16,33].

В таблице приведены значения длин волн границ полос и длин волн в центре полос поглощения Co^{2+} в ZnS, ZnSe и в ZnTe, полученные расчетами и измеренные экспериментально.

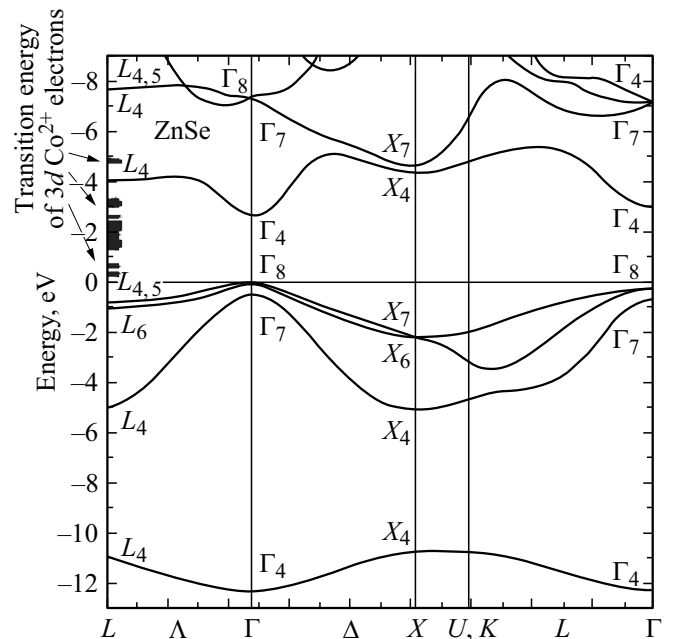


Рис. 4. Энергии переходов Co^{2+} (показаны стрелками), зонная структура ZnSe.

Значения длин волн границ полос и длин волн в центре полос поглощения Co^{2+} в ZnS, ZnSe и в ZnTe, полученные измерениями и расчетами

Полосы Co^{2+} в ZnS и длины волн в центре полос, нм		Полосы Co^{2+} в ZnSe и длины волн в центре полос, нм		Полосы Co^{2+} в ZnTe и длины волн в центре полос, нм	
Измерение [5]	Расчет	Измерение [33]	Расчет	Измерение [5]	Расчет
200–400 300	250–400 325	200–500 350	250–550 400	200–1000 600	250–900 575
650–800 725	500–750 625	700–800 750	700–850 775	1600–1800 1700	1800–2000 1900
1400–1550 1475	1500–1700 1600	1550–1700 1625	1600–1800 1700	1850–3100 2475	3200–3400 3300
2700–2850 2775	2700–2900 2800	2975–3050 2975	3000–3150 3075		

Оценки разницы Δ измеренных и рассчитанных значений длин волн в центре каждой полосы вычислялись по формуле $\Delta = |\lambda_m - \lambda_c / \lambda_m + \lambda_c| \times 100\%$, где λ_m и λ_c — значения измеренных и рассчитанных длин волн в центре полос.

Численные значения Δ в % равны для полос (сверху вниз): ZnS — 4, 7.4, 4 и 12.3; ZnSe — 7.5, 1.5, 2 и 1.5; ZnTe — 1, 8, 5 и 14.3. Из выполненных оценок видно, что в пределах выбранного спектрального диапазона Δ имеет значения 4 и 12.3 для ZnS, 2 и 1.5 для ZnSe, 5 и 14.3 для ZnTe. За пределами целевой области в диапазоне от 200 до 1000 нм Δ изменяется от 1.5 до 7.5.

5. Заключение

Предложен метод прямого матричного расчета энергетических характеристик ионов переходной группы железа с электронными конфигурациями $3d^7$, $3d^8$, $3d^6$, учитывающий электростатические и спин-орбитальные взаимодействия, а также взаимодействие с кристаллическим полем при различных симметриях окружения. Разработан метод вычисления сил осцилляторов переходов в базе собственных функций результирующих состояний электронных конфигураций $3d^7$, $3d^8$, $3d^6$. С использованием созданных методов рассчитаны энергетические спектры люминесценции и силы осцилляторов легированных ионами Co^{2+} , Ni^{2+} и Fe^{2+} полупроводниковых материалов группы $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$, что позволило установить массив всех возможных полос люминесценции в выбранном спектральном диапазоне. Достоверность полученных результатов и эффективность примененных методов расчета подтверждена совпадением расчетных данных с измеренными экспериментально другими авторами. Проведена оценка возможности получения лазерной генерации на этих материалах в диапазоне 1.3–3 мкм. Установленный массив длин волн люминесценции может быть применен при разработке источников излучения на

ранее не использованных длинах волн. Разработанные методы расчета спектрально-люминесцентных свойств ионов в кристаллах могут найти применение при исследовании областей люминесценции других ионов в иных кристаллических материалах в других спектральных областях.

Список литературы

- [1] Н.Г. Гоголева. *Применение лазеров в науке, технике и медицине* (СПб., Изд-во СПбГЭТУ „ЛЭТИ“, 2007).
- [2] D.H. Loescher, J.W. Allen, G.L. Pearson. *J. Phys. Soc. Jpn.*, **21**, 239 (1966).
- [3] М.Е. Doroshenko, Н. Jelínková, Р. Koranda, J. Šulc, Т.Т. Basiyev, V.V. Osiko, V.K. Komar, A.S. Gerasimenko, B.M. Puzikov, V.V. Badikov, D.V. Badikov. *Laser Phys. Lett.*, **7**, 38 (2010).
- [4] L.D. De Loach, R.H. Page, G.D. Wilke, S.A. Payne, W.F. Krupke. *IEEE J. Quant. Electron.*, **32**, 885 (1996).
- [5] I.S. Moskalev, V.V. Fedorov, S.B. Mirov. *Opt. Express*, **16**, (2008).
- [6] R.H. Page, K.I. Schaffers, L.D. De Loach, G.D. Wilke, F.D. Patel, J.B. Tassano, S.A. Payne, W.F. Krupke, K.T. Chen, A. Burger. *IEEE J. Quant. Electron.*, **33** (4), 609 (1997).
- [7] С.Д. Великанов, Н.А. Зарецкий, Е.А. Зотов, С.Ю. Казанцев, И.Г. Кононов, Ю.В. Коростелин, А.А. Манешкин, К.Н. Фирсов, М.П. Фролов, И.М. Юткин. *Квант. электрон.*, **46** (1), 11 (2016).
- [8] Ю.Ф. Ваксман, Ю.А. Ницук, В.В. Яцун, А.С. Насибов, П.В. Шапкин. *ФТП*, **42** (2), 149 (2010).
- [9] Ю.Ф. Ваксман, Ю.А. Ницук, В.В. Яцун, А.С. Насибов, П.В. Шапкин. *ФТП*, **44** (4), 463 (2010).
- [10] Н.Н. Ильичев, Г.А. Буфетова, Э.С. Гулямова, П.П. Пашинин, А.В. Сидорин, В.И. Полянский, В.П. Калинушкин, Е.М. Гавришук, В.Б. Иконников, Д.В. Савин. *Квант. электрон.*, **47** (2), 111 (2017).
- [11] А.С. Егоров, О.Н. Еремейкин, К.Ю. Павленко, А.П. Савинкин, В.В. Шарков. *Квант. электрон.*, **42** (12), 1106 (2012).
- [12] С.Д. Великанов, Е.М. Гавришук, Н.А. Зарецкий, А.В. Захряпа, В.Б. Иконников, С.Ю. Казанцев, И.Г. Кононов, А.А. Манешкин, Д.А. Машковский, Е.В. Салтыков, К.Н. Фирсов, Р.С. Чуваткин, И.М. Юткин. *Квант. электрон.*, **47** (4), 303 (2017).

- [13] А.П. Юцис, И.Б. Левинсон, В.В. Ванагас. *Математический аппарат теории момента количества движения* (Вильнюс, Изд-во науч. лит. ЛитССР, 1960).
- [14] V.R. Judd. *Phys. Rev.*, **127**, 750 (1962).
- [15] Д.Т. Свиридов, Р.К. Свиридова, Ю.Ф. Смирнов. *Оптические спектры ионов переходных металлов в кристаллах* (М., Наука, 1976).
- [16] Е.Ф. Кустов. *Изв. академии инженерных наук им. А.М. Прохорова*, № 1, 92 (2013).
- [17] E.F. Kustov, V.M. Novotortsev, M.E. Kustov. *Russian J. Inorganic Chem.*, **58** (14), 1624 (2013).
- [18] Е.Ф. Кустов, В.М. Новоторцев. *Магнетохимия молекулярных структур* (М., Изд-во „КРАСАНД“, 2014).
- [19] Е.Ф. Кустов, И.Т. Басиева. А.с. о гос. регистрации базы данных № 2012621086 от 19.10.2012.
- [20] Е.Ф. Кустов, И.Т. Басиева. А.с. о гос. регистрации программных комплексов ЭВМ № 2012619507 от 19.10.2012.
- [21] Е.О. Гончаров. Автореф. канд. дис. (М., ФГБОУ ВПО „НИУ МЭИ“, 2013).
- [22] Д.М. Кустов, А.В. Бундюк, Е.О. Гончаров, И.С. Курчатова. *Изв. академии инженерных наук им. А.М. Прохорова*, № 2, 49 (2014).
- [23] Е.Ф. Кустов, Г.А. Бандуркин, Э.Н. Муравьев, В.П. Орловский. *Электронные спектры соединений редкоземельных элементов* (М., Наука, 1981).
- [24] A.P. Jucys, A.J. Savukyna. *Mathematical foundations of the atomic theory* (Vilnius, „Mintis“ Publishers, 1973).
- [25] M. Rotenberg, R. Bivins, N. Metropolis, J.K. Wooten. *The 3j and 6j symbols* (MIT, Cambridge, Massachusetts Press, 1959).
- [26] Б. Вайборн. *Теоретико-групповые методы в атомной спектроскопии* (М., Мир, 1973).
- [27] Е.Ф. Кустов. *Кристаллография*, **18** (1), 26 (1973).
- [28] G. Racah. *Phys. Rev. Sol.*, **76**, 1352 (1949).
- [29] G.S. Offelt. *J. Chem. Phys.*, **37**, 511 (1962).
- [30] В.А. Гуртов, Р.Н. Осауленко. *Физика твердого тела для инженеров* (М., Техносфера, 2007).
- [31] И.С. Курчатова, Д.М. Кустов. *Вестн. СГТУ*, № 2, 32 (2015).
- [32] S. Kuck. *Appl. Phys. B*, **72** (5), 515 (2001).

Редактор Г.А. Оганесян

Matrix calculation of spectral characteristics of $A^{II}B^{VI}$ semiconductors, doped with ions of iron group

I.S. Kurchatov, E.F. Kustov

National Research University „MPEI“,
111250 Moscow, Russia

Abstract A method for the matrix calculation of the spectral characteristics of $A^{II}B^{VI}$ semiconductors doped with ions of the iron group taking into account all possible interactions in the ion and the influence of intramolecular surrounding fields of different symmetry was proposed. A method for calculating the strength of oscillators in the basis of the Eigen functions of the resulting states of the electronic configurations $3d^7$, $3d^8$, $3d^6$ was developed. The spectral regularities of the energy structure of Co^{2+} , Ni^{2+} and Fe^{2+} for ZnO, ZnS, ZnSe, ZnTe, CdO, CdS, CdSe, and CdTe materials was investigated. All possible spectral bands in the ions of the iron group implanted in $A^{II}B^{VI}$ semiconductors in the range 1.5–3 μm have been identified. An estimation of the possibility of obtaining a laser effect on these materials in this range was made.