

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ИОНОВ Er^{3+} ПРИ КАТОДОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ $\text{Y}_{2-x}\text{Er}_x\text{O}_2\text{S}$

В.Б. Гутан, Е.И. Дацкевич, О.Я. Манаширов, Ю.П. Тимофеев,
Т.Ф. Филина, Т.С. Холодная

Обнаружено существенное влияние концентрации ионов Er^{3+} , а также плотности возбуждения на эффективность видимых и инфракрасных полос катодолюминесценции оксисульфида иттрия. Показано, что это влияние обусловлено кроссрелаксационным и нелинейным взаимодействием ионов Er^{3+} , находящихся в регулярных узлах катионной подрешетки.

Взаимодействие редкоземельных (РЗ) ионов во многом определяет энергетику и спектроскопию твердотельных лазеров и люминофоров различного назначения с высокой концентрацией рабочих ионов /1, 2/. Это взаимодействие приводит к переносу, суммированию и даже размножению электронных возбуждений, позволяя концентрировать излучение в заданном спектральном диапазоне, преобразовывать инфракрасное (ИК) излучение в видимый свет или, наоборот, получать два и более кванта ИК излучения на один поглощенный квант видимого света /3-5/. Соответствующие процессы кроссрелаксационного и нелинейного взаимодействия обычно исследуются при оптическом возбуждении; очевидно, они могут возникать и при других видах возбуждения, в частности при катодолюминесценции твердотельных матриц с высокой концентрацией РЗ ионов. В этой связи в данной работе исследовано влияние концентрации ионов Er^{3+} , а также плотности тока на эффективность видимых и ИК полос катодолюминесценции $\text{Y}_{2-x}\text{Er}_x\text{O}_2\text{S}$.

Выбор этой системы определялся результатами предшествующих исследований ее фотолюминесценции, свидетельствующими о высокой эффективности межионных взаимодействий /5, 6/. Кроме того, данная основа допускает преимущественное формирование одного типа центров свечения, обладающих локальной симметрией C_{3v} (т.е. регулярных узлов катионной подрешетки), и достаточно хорошую очистку от сопутствующих примесей (не хуже шести "девяток").

Измерения спектров и общей эффективности катодолюминесценции проводились на обычной электронно-лучевой установке при ускоряющем напряжении 15 кэВ и плотности тока, изменяющейся от 10^{-8} А/см² до 10^{-5} А/см². Наличие магнитной фокусировки электронного пучка исключало оптическую засветку от вольфрамового катода, а также ионную бомбардировку поверхности исследуемых образцов. Регистрация оптического излучения осуществлялась в

диапазоне 0,3—1,6 мкм с помощью монохроматора МДР-23 и стандартных фотоприемников (фотоумножителя ФЭУ-39 и германиевого фотодиода ФД5-Г) при низкочастотной модуляции излучения (19 Гц) с применением резонансного усилителя.

Основные результаты измерений эффективности видимых и ИК полос в зависимости от концентрации ионов Er^{3+} , полученные при относительно низкой плотности возбуждения (10^{-6} А/см²), приведены на рис. 1. Все исследованные структурные полосы катодолюминесценции соответствуют известным переходам в ионах Er^{3+} ; лишь при малых концентрациях $[\text{Er}] \leq 0,02\%$ в

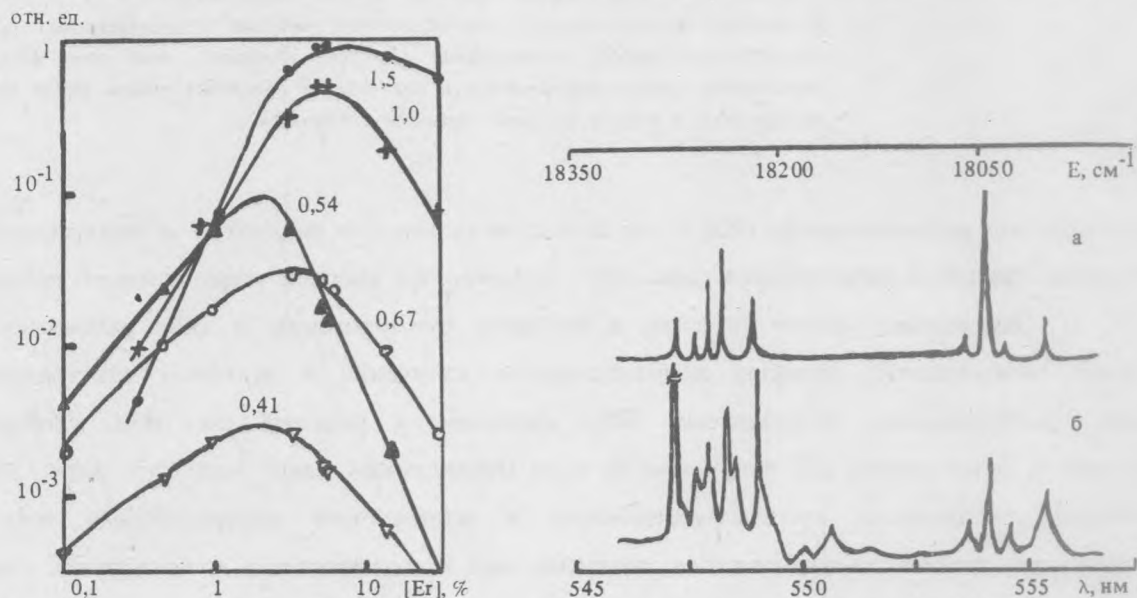
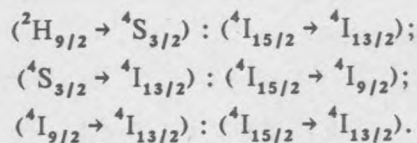


Рис. 1. Концентрационная зависимость эффективности полос катодолюминесценции ионов Er^{3+} (цифры над кривыми соответствуют положению максимумов полос в мкм).

Рис. 2. Структура основной зеленой полосы (переход ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$) люминесценции ионов Er^{3+} при $T = 77$ К: а — катодолюминесценция (наши данные), б — фотолюминесценция [8].

спектрах излучения наблюдалась значительно более широкая полоса излучения в области 0,4 мкм, которая, по-видимому, обусловлена собственными дефектами решетки. По мере увеличения $[\text{Er}^{3+}]$, наряду с тушением этой полосы, происходит резкое увеличение эффективности излучения РЗ ионов, причем соотношение полос постепенно меняется в пользу переходов с нижних энергетических состояний и, в первую очередь, перехода ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ (в области 1,5-1,6 мкм). Такое поведение полос качественно хорошо объясняется наличием кроссрелаксационного взаимодействия ионов Er^{3+} , в результате которого высокоэнергетичные возбуждения (например, ${}^2H_{9/2}$, ${}^4S_{3/2}$) распадаются с образованием двух или более низкоэнергетичных возбуждений (в том

числе ${}^4I_{13/2}$). Эти процессы, как и в случае оптического возбуждения, начинают проявляться в том же диапазоне концентраций ионов Er^{3+} (3%), когда значительная доля этих ионов может располагаться в ближайших узлах катионной подрешетки. При этом на одну электронно-дырочную пару можно получить несколько квантов ИК излучения, поскольку по энергетическим соображениям возможна, например, следующая последовательность межионных кроссрелаксационных переходов:



Действительно, сравнение выхода свечения η для люминофора $\text{Y}_{1,9}\text{Er}_{0,1}\text{O}_2\text{S}$ с эталонным катодолюминофором К-67, имеющим по ряду данных $\eta = 19,5 \pm 1\%$ /7/, показало, что η ИК люминесценции достигает $13 \pm 2\%$. Полагая, что средняя энергия образования электронно-дырочной пары в оксисульфиде иттрия составляет $3E_G$ (где E_G — ширина запрещенной зоны), т.е. 15 эВ, а средняя величина кванта основной ИК полосы равна 0,8 эВ, получим предельное значение эффективности катодолюминесценции, соответствующее излучению одного кванта на каждую электронно-дырочную пару, примерно равное 5%. Таким образом, наши эксперименты свидетельствуют о наличии процессов размножения электронных возбуждений ионов Er^{3+} в этих люминофорах при катодолюминесценции, обнаруженных ранее при оптическом возбуждении /5/. При этом тонкая структура спектров, например, основной зеленой полосы в области 0,54—0,56 мкм (переход ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$), практически совпадает при оптическом и электронном возбуждении (рис. 2), что свидетельствует об участии одних и тех же оптических центров /8/. Следовательно, параметры внутрицентровых (излучательных и многофононных) и межионных (кроссрелаксационных и кооперативных) переходов, полученные при фотолюминесценции, применимы для оценки плотности тока, необходимой для возникновения нелинейного взаимодействия возбужденных ионов Er^{3+} . Соответствующие оценки, проведенные на основе аналитических и числовых решений нелинейной системы кинетических уравнений (соответственно для трех- или пятиуровневых моделей ионов Er^{3+}), показывают, что вероятности межионных переходов суммирования возбуждений станут соизмеримы с вероятностями внутрицентровых переходов при плотности тока $i \approx 1 \cdot 10^{-6}$ А/см². Действительно, согласно экспериментам, при изменении i от $1 \cdot 10^{-6}$ А/см² до $3 \cdot 10^{-5}$ А/см², наблюдается 5-6-кратное увеличение отношения интенсивностей коротковолновых полос к интенсивностям более длинноволновых полос, например, для перехода ${}^4I_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ по отношению к переходу ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ или ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ к ${}^4I_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$. При этом из-за относительно малой глубины

проникновения электронов средних энергий в твердое тело (около 1 мкм при $V = 15$ кэВ, вместо ≈ 100 мкм для оптического возбуждения, при $[Eg] \approx 10^{21}$ см $^{-3}$) взаимодействие возбужденных ионов при катодолюминесценции требует существенно меньшей поверхностной плотности мощности (10^{-2} Вт/см 2). Наличие межзонных процессов при катодолюминесценции, позволяющее концентрировать излучение в заданном спектральном диапазоне (например, в области максимальной чувствительности полупроводниковых фотоприемников), может представлять интерес и для практических приложений.

ЛИТЕРАТУРА

1. Каминский А.А., Антипенко Б.М. Многоуровневые функциональные схемы кристаллических лазеров. М., "Наука", 1989.
2. Чукова Ю.П. Антистоксова люминесценция и новые возможности ее применения. М., "Сов. радио", 1980.
3. Озель Ф.Е. ТИИЭР, **61**, 87 (1973).
4. Казарян А.К., Тимофеев Ю.П., Фок М.В. Труды ФИАН, **175**, 3 (1986).
5. Нгуен Конг Тхань, Тимофеев Ю.П., Фридман С.А. Опт. и спектр., **69**, 363 (1990).
6. Sovers O.J., Yoshoka T.J. J. Chem. Phys., **49**, 4945 (1968).
7. Тимофеев Ю.П., Воронов Ю.В. ЖПС, **25**, 729 (1976).
8. Агладзе Н.И. и др. ЖПС, **48**, 613 (1988).

Поступила в редакцию 1 апреля 1992 г.