

ЛАЗЕРЫ СО СЛУЧАЙНОЙ ГЕНЕРАЦИЕЙ НА ОСНОВЕ
СМЕСЕЙ МИКРОПОРОШКОВ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ ZnCdSSe
И ЛЮМИНОФОРОВ Ca₄Ga₂S₇:Eu²⁺ и Ca(Al_{0.1}Ga_{0.9})₂S₄:Eu²⁺

Б. Д. Урманов^{1*}, М. С. Леоненя¹, Г. П. Яблонский¹,
О. Б. Тагиев^{2,3}, Э. Г. Асадов²

УДК 535.37:621.373.826:621.315.592

¹ Институт физики НАН Беларусь, Минск, Беларусь;
e-mail: b.urmanov@ifanbel.bas-net.by

² Институт физики НАН Азербайджана, Баку, Азербайджан

³ Московский государственный университет, Бакинский филиал, Баку, Азербайджан

(Поступила 17 февраля 2023)

Получена случайная генерация излучения в микропорошках CdS и Zn_{0.65}Cd_{0.35}Se при уровнях оптической накачки 0.1—2.0 МВт/см² излучением N₂-лазера на длине волны 337 нм. Пороги случайной генерации составили 820 кВт/см² для микропорошка CdS и 740 кВт/см² для микропорошка Zn_{0.65}Cd_{0.35}Se. Введение халькогенидов Ca(Al_{0.1}Ga_{0.9})₂S₄:Eu²⁺ и Ca₄Ga₂S₇:Eu²⁺ в смесь к микропорошкам твердых растворов CdS и Zn_{0.65}Cd_{0.35}Se способствовало уменьшению порога случайной генерации до 520 и 550 кВт/см², а также появлению структуры линий лазерного излучения и увеличению их интенсивности, что может быть вызвано увеличением количества контуров обратной связи за счет введения в смесь дополнительных рассеивателей.

Ключевые слова: случайная генерация, белые лазеры, люминофор, халькогенидные полупроводники, порог генерации.

Random lasing was achieved in CdS and Zn_{0.65}Cd_{0.35}Se micropowders at optical pump levels of 0.1–2 MW/cm² with N₂-laser radiation at the wavelength of 337 nm. The values of the random generation thresholds were 820 kW/cm² for CdS micropowder and 740 kW/cm² for Zn_{0.65}Cd_{0.35}Se micropowder. The introduction of Ca(Al_{0.1}Ga_{0.9})₂S₄:Eu²⁺ and Ca₄Ga₂S₇:Eu²⁺ chalcogenides into the mixture to micropowders of CdS and Zn_{0.65}Cd_{0.35}Se solid solutions led in both cases to a drop in the random generation threshold to 520 and 550 kW/cm², respectively, as well as to the appearance of the structure of laser radiation lines and an increase in their intensity. This may be caused by an increase in the number of feedback loops due to the introduction of additional scatterers.

Keywords: random lasing, white lasers, phosphor, chalcogenide semiconductors, generation threshold.

Введение. Микропорошки полупроводников типа A^{II}B^{VI}, в частности твердых растворов ZnCdSSe, перспективны для использования в качестве активной среды источников когерентного излучения белого цвета — “белых” лазеров. Эффект генерации в таких устройствах достигается за счет создания случайным образом многочисленных контуров усиления в активной рассеивающей среде [1, 2]. Ранее [2] была получена генерация лазерного излучения одновременно на четырех длинах волн в синей, зеленой, желтой и красной областях видимого диапазона в среде из смеси микропорошков ZnS_{0.05}Se_{0.95}, CdS, CdS_{0.8}Se_{0.2} и CdS_{0.5}Se_{0.5} при накачке импульсным излучением Ti:Al₂O₃-лазера на длине волны 390 нм.

RANDOM LASERS BASED ON MIXTURES OF MICROPOWDERS OF ZnCdSSe SOLID SOLUTIONS AND PHOSPHORS Ca₄Ga₂S₇:Eu²⁺ and Ca(Al_{0.1}Ga_{0.9})₂S₄:Eu²⁺

B. D. Urmanov^{1*}, M. S. Leanenia¹, G. P. Yablonskii¹, O. B. Tagiev^{2,3}, E. G. Asadov² (¹ B. I. Stepanov Institute of Physics of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus; e-mail: b.urmanov@ifanbel.bas-net.by; ² Institute of Physics of the Azerbaijan National Academy of Sciences, Baku, Azerbaijan; ³ Moscow State University, Baku branch, Baku, Azerbaijan)

Перспективными люминофорами для современных источников некогерентного освещения являются различные микро- и нанопорошки халькогенидных и алюминатных полупроводниковых матриц, активированных ионами редкоземельных элементов (РЗЭ) [3—5]. В частности, в работах [2, 5, 6] показано, что твердые растворы халькогенидных полупроводников $\text{Ca}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Ga}_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$ обладают чрезвычайной стойкостью формы и положения спектра в интервале уровней возбуждения вплоть до $10^7 \text{ Вт}/\text{см}^2$, а их эффективность излучения сохраняет постоянное значение до $2 \cdot 10^4 \text{ Вт}/\text{см}^2$.

Цель данной работы — изучение излучательных свойств источников одновременно когерентного и некогерентного излучения на основе смесей микропорошков халькогенидов с редкоземельными ионами $\text{Ca}_4\text{Ga}_2\text{S}_7:\text{Eu}^{2+}$ и $\text{Ca}(\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.9})_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$ с микропорошками твердых растворов CdS и $\text{Zn}_{0.65}\text{Cd}_{0.35}\text{Se}$.

Эксперимент. Объектом исследования служили микрокристаллические порошки широкозонных полупроводниковых твердых растворов ZnCdSSe и халькогенидных полупроводников с РЗЭ-активаторами $\text{Ca}_4\text{Ga}_2\text{S}_7:\text{Eu}^{2+}$ и $\text{Ca}(\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.9})_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$, а также их смеси. Образцы микропорошков с размером кристаллитов $\sim 1 \text{ мкм}$ наносились на полированые поверхности кварцевых пластин. Спектры излучения и генерации измерялись при оптическом возбуждении импульсным излучением N_2 -лазера на $\lambda = 337 \text{ нм}$ с частотой следования импульсов 700 Гц и их длительностью 10 нс. Плотность мощности возбуждающего излучения варьировалась от 0.1 до $2 \text{ МВт}/\text{см}^2$. Регистрация спектров фотолюминесценции (ФЛ) и генерации осуществлялась с помощью спектрометра Solar SDH-IV с ПЗС-матрицей и спектральным разрешением 0.14 нм. Кинетики затухания ФЛ образцов измерялись при возбуждении излучением четвертой гармоники Yb:KYW -лазера ($260 \text{ нм}, 650 \text{ фс}, 60 \text{ кГц}$) и регистрировались с использованием стрик-камеры Hamamatsu C4334 с временным и спектральным разрешением 20 пс и 1 нм. Все измерения проводились при комнатной температуре.

Результаты и их обсуждение. Спектр излучения микропорошков CdS находится в зеленой области видимого диапазона и имеет форму широкой полосы с максимумом вблизи 515 нм. Случайная генерация лазерного излучения в микропорошках CdS достигалась при плотности мощности излучения N_2 -лазера $820 \text{ кВт}/\text{см}^2$ на $\lambda = 337 \text{ нм}$. Генерация проявилась в резком возрастании интенсивности люминесценции, сужении спектра и появлении в его максимуме узких линий с шириной на полувысоте 2—3 нм со слабо выраженной структурой (рис. 1, *a*). Повышение уровня накачки $>1000 \text{ кВт}/\text{см}^2$ привело к заметному преобладанию одной узкой линии лазерного излучения с максимумом на $\lambda = 519 \text{ нм}$.

Микропорошок твердого раствора $\text{Zn}_{0.65}\text{Cd}_{0.35}\text{Se}$ демонстрирует ФЛ в “красной” области видимого диапазона и при оптическом возбуждении импульсным излучением на $\lambda = 337 \text{ нм}$, его полоса люминесценции перекрывает диапазон 600—750 нм с максимумом вблизи 660 нм. При уровне накачки $>740 \text{ кВт}/\text{см}^2$ в спектре излучения $\text{Zn}_{0.65}\text{Cd}_{0.35}\text{Se}$ $\sim 670 \text{ нм}$ появляется узкая линия, что свидетельствует

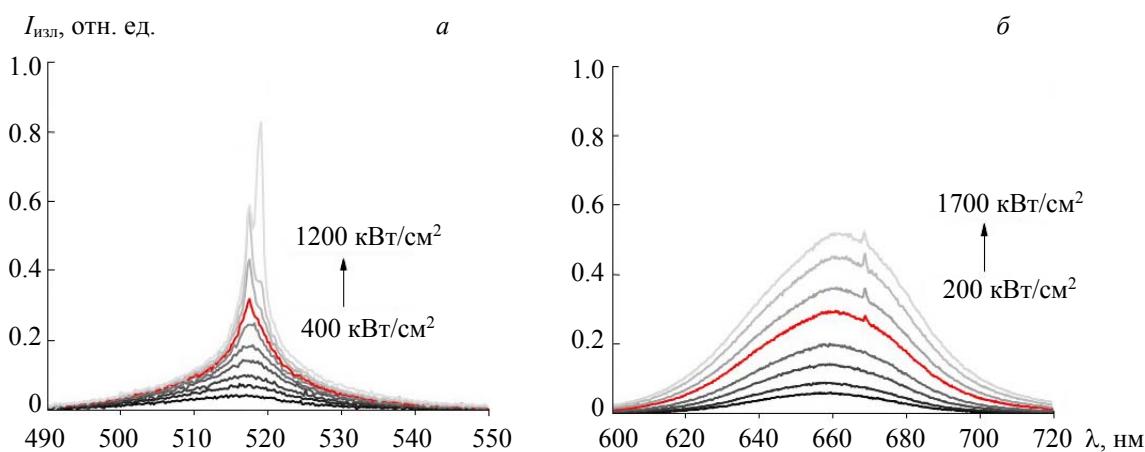


Рис. 1. Спектры излучения микропорошков CdS (*a*) и $\text{Zn}_{0.65}\text{Cd}_{0.35}\text{Se}$ (*b*) при оптическом возбуждении импульсным излучением N_2 -лазера на $\lambda = 337 \text{ нм}$ и комнатной температуре; пороги генерации 820 и $740 \text{ кВт}/\text{см}^2$ для микропорошков CdS и $\text{Zn}_{0.65}\text{Cd}_{0.35}\text{Se}$

о достижении случайной генерации излучения, однако ее интенсивность невысока на фоне широкой полосы ФЛ (рис. 1, б). Дальнейшее повышение уровня накачки над порогом не оказалось влияния на спектральное положение полосы излучения и максимума линии генерации микропорошка $Zn_{0.65}Cd_{0.35}Se$. Появление генерации в указанных микропорошках вызвано формированием случайнным образом обратной связи для стимулированного излучения за счет его многократного рассеяния в разупорядоченной среде [1, 6, 7].

В качестве дополнительных компонентов смесей к микропорошкам CdS и $Zn_{0.65}Cd_{0.35}Se$ использованы микропорошки халькогенидных полупроводников с редкоземельными активаторами $Ca(Al_{0.1}Ga_{0.9})_2S_4:Eu^{2+}$ и $Ca_4Ga_2S_7:Eu^{2+}$. Указанные халькогенидные полупроводники обладают высокой эффективностью ФЛ, стабильностью излучательных и энергетических характеристик в широком интервале температур (20—300 К) и уровней возбуждения до $10^4 \text{ Вт}/\text{см}^2$, как показано в [8—10].

Твердый раствор $Ca(Al_{0.1}Ga_{0.9})_2S_4:Eu^{2+}$ выбран в качестве компонента смеси с микропорошком CdS. При оптическом возбуждении излучением N_2 -лазера на $\lambda = 337 \text{ нм}$ и комнатной температуре микропорошок $Ca(Al_{0.1}Ga_{0.9})_2S_4:Eu^{2+}$ обладает интенсивной ФЛ в желтой области спектра в форме широкой полосы с максимумом вблизи 560 нм. При этом его полоса ФЛ частично перекрывается по спектральному положению с полосой ФЛ микропорошка CdS (рис. 2, а). Внесение кристаллитов халькогенидного полупроводника $Ca(Al_{0.1}Ga_{0.9})_2S_4:Eu^{2+}$ в смесь к микропорошку CdS приводит к снижению порога случайной генерации сульфида кадмия с 820 до 520 $\text{kBt}/\text{см}^2$ и появлению структуры узких линий в спектре излучения смеси (рис. 2, б). Можно предположить, что полученный эффект связан с увеличением количества контуров обратной связи за счет введения в смесь к микропорошку CdS дополнительных рассеивателей — кристаллитов $Ca(Al_{0.1}Ga_{0.9})_2S_4:Eu^{2+}$.

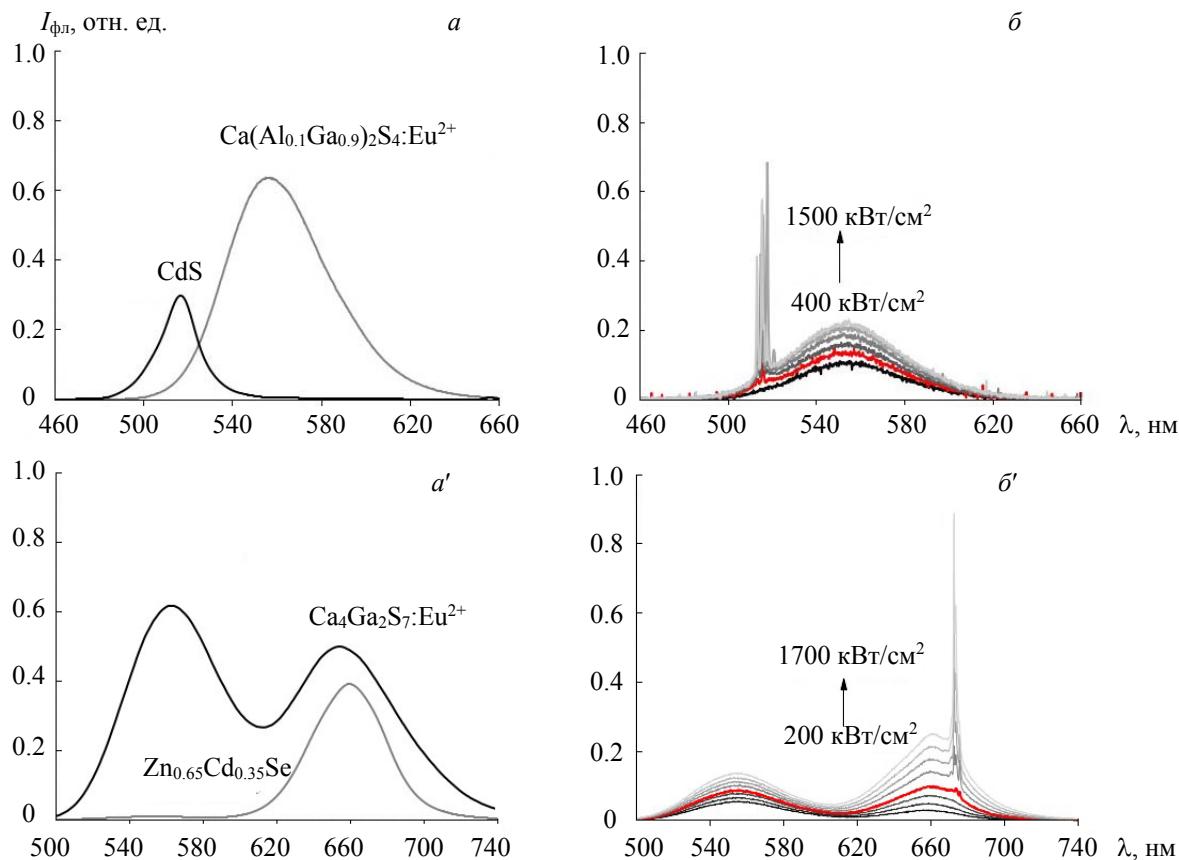


Рис. 2. Спектры ФЛ отдельных микропорошков CdS и $Ca(Al_{0.1}Ga_{0.9})_2S_4:Eu^{2+}$ (а), $Zn_{0.65}Cd_{0.35}Se$ и $Ca_4Ga_2S_7:Eu^{2+}$ (а') и их смесей (б, б') при оптическом возбуждении импульсным излучением N_2 -лазера на $\lambda = 337 \text{ нм}$ и комнатной температуре, $I_{\text{возб}} = 320 \text{ kBt}/\text{см}^2$ (а, а'), $I_{\text{пор}} = 520$ (б) и $550 \text{ kBt}/\text{см}^2$ (б')

В качестве компонента смеси с микропорошком $Zn_{0.65}Cd_{0.35}Se$ использован халькогенидный люминофор $Ca_4Ga_2S_7:Eu^{2+}$, который при оптическом возбуждении излучением N_2 -лазера демонстрирует интенсивную ФЛ в желтой-красной области спектра в форме двух широких полос излучения с максимумами при 560 и 660 нм. Красная полоса излучения микропорошка $Ca_4Ga_2S_7:Eu^{2+}$ совпадает по спектральному положению с полосой ФЛ твердого раствора $Zn_{0.65}Cd_{0.35}Se$ (рис. 2, a'). Как и в случае со смесью CdS и $Ca(Al_{0.1}Ga_{0.9})_2S_4:Eu^{2+}$, внесение микропорошка халькогенидного соединения $Ca_4Ga_2S_7:Eu^{2+}$ в смесь с микропорошком полупроводника $Zn_{0.65}Cd_{0.35}Se$ приводит к снижению порога случайной генерации от 740 до 550 кВт/см² и возникновению структуры узких линий в спектре излучения смеси. Заметно существенное увеличение интенсивности линий лазерного излучения и их преобладание на фоне широкой полосы спонтанного излучения кристаллитов обоих микропорошков (рис. 2, b'). В данном случае падение порога генерации и возникновение структуры узких линий лазерного излучения вблизи 660—670 нм также может быть связано с увеличением количества контуров обратной связи за счет введения в смесь к кристаллитам микропорошка $ZnCdSSe$ дополнительных рассеивателей — кристаллитов халькогенида. Кроме того, возможно влияние дополнительного возбуждения микрокристаллитов порошка $Zn_{0.65}Cd_{0.35}Se$ “желтым” излучением халькогенида с ионами Eu^{2+} .

Заключение. Получена случайная генерация излучения в микропорошках CdS и $Zn_{0.65}Cd_{0.35}Se$ при уровнях оптической накачки 0.1—2.0 МВт/см² излучением N_2 -лазера на длине волны 337 нм. Пороги случайной генерации излучения составили 820 кВт/см² для микропорошка CdS и 740 кВт/см² для микропорошка $Zn_{0.65}Cd_{0.35}Se$. Введение активированных двухвалентным европием халькогенидов $Ca(Al_{0.1}Ga_{0.9})_2S_4:Eu^{2+}$ и $Ca_4Ga_2S_7:Eu^{2+}$ в смесь к микропорошкам твердых растворов CdS и $Zn_{0.65}Cd_{0.35}Se$ привело в обоих случаях к падению порога случайной генерации до 520 и 550 кВт/см². Снижение порога случайной генерации, появление структуры линий лазерного излучения и увеличение их интенсивности при внедрении кристаллитов микропорошков халькогенидов с ионами Eu^{2+} в смесь к микропорошкам CdS и $Zn_{0.65}Cd_{0.35}Se$ может быть вызвано увеличением количества контуров обратной связи за счет введения дополнительных рассеивателей. В случае со смесью микропорошков $Zn_{0.65}Cd_{0.35}Se$ и $Ca_4Ga_2S_7:Eu^{2+}$ также может иметь место эффект накачки генерации в кристаллитах $Zn_{0.65}Cd_{0.35}Se$ путем поглощения части “желтого” излучения кристаллитов халькогенидного полупроводника $Ca_4Ga_2S_7:Eu^{2+}$. Полученные результаты могут быть использованы при разработке и создании источников одновременно когерентного и некогерентного излучения.

Работа выполнена при финансовой поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (проект № Ф18АЗ-020) совместно с коллективом сотрудников из Института физики НАН Азербайджана (Баку, Азербайджан).

- [1] D. S. Wiersma. *Nature Physics*, **4** (2008) 359—367
- [2] A. Y. Alyamani, M. S. Leanenia, L. M. Alanazi, M. M. Aljohani, A. A. Aljariwi, M. V. Rzheutski, E. V. Lutsenko, G. P. Yablonskii. *Proc. SPIE*, **9726** (2016) 972625(1—6)
- [3] M. Nazarov, D. Y. Noh, H. Kim. *Mater. Chem. Phys.*, **107** (2008) 456—464
- [4] A. N. Georgobiani, V. V. Styrov, V. I. Tyutyunnikov, B. G. Tagiev, O. B. Tagiev, R. B. Djabbarov. *J. Phys. Chem. Solids*, **64** (2003) 1519—1524
- [5] M. S. Leanenia, E. V. Lutsenko, M. V. Rzheutski, V. N. Pavlovskii, G. P. Yablonskii, T. G. Naghiyev, B. G. Tagiev, S. A. Abushev, O. B. Tagiev. *J. Lumin.*, **181** (2017) 121—127
- [6] М. С. Леоненя, А. В. Нагорный, Б. Д. Урманов, В. А. Шулленкова, Г. П. Яблонский. *Квант. электрон.*, **49**, № 6 (2019) 552—555
- [7] H. Cao. *Waves Random Media*, **13** (2003) R1—R39
- [8] Б. Д. Урманов, М. С. Леоненя, Г. П. Яблонский, Е. Г. Асадов, Т. Г. Нагиев, Б. Г. Тагиев. Квантовая электроника: материалы XII междунар. науч.-техн. конф., Минск, ноябрь 2019 г., РИВШ (2017) 142—143
- [9] E. G. Asadov, O. B. Tagiev, K. O. Tagiev, G. S. Hadjieva, M. S. Leanenia, B. D. Urmanov, D. I. Babuskin, G. P. Yablonskii, N. T. Dang. *Modern Phys. Lett. B*, **32**, N 25 (2018) 1850306(1—9)
- [10] Б. Д. Урманов, М. С. Леоненя, В. А. Шулленкова, Е. В. Муравицкая, Г. П. Яблонский, Е. Г. Асадов, Т. Г. Нагиев, Б. Г. Тагиев. Сб. ст. 12-го Белорусско-Российского семинара “Полупроводниковые лазеры и системы на их основе”, 27—31 мая 2019 г., Минск (2019) 170—173