

**СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ИОНОВ Er^{3+} В
ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ СТЕКЛАХ $La_2S_33Ga_2S_3$**

Г.И.АБУТАЛЫБОВ, В.З.ГАСЫМОВ, А.А.МАМЕДОВ

*Институт физики НАН Азербайджана
AZ 1143, г.Баку, пр.Г.Джавида, 33*

Исследованы люминесцентные свойства ионов Er^{3+} в $La_2S_33Ga_2S_3$, определены времена жизни уровней $^4I_{9/2}$, $^4F_{9/2}$, $^4S_{3/2}$, скорость многофононной безызлучательной релаксации и характеристики матрицы.

Лазеры на иттрий алюминиевом гранате и алюминате иттрия, активированных RZ^{3+} , успешно работают в непрерывном режиме и режиме периодических импульсов, обеспечивая получение средней мощности порядка десятков и даже сотен ватт, а в уникальных образцах, при использовании специальных схем и конструкции, порядка нескольких киловатт. Однако стоимость крупных монокристаллических лазерных элементов возрастает гораздо быстрее, чем получаемая мощность, что объясняется трудностями выращивания больших оптически однородных образцов. Поэтому превосходные оптические характеристики стекла, высокий уровень технологии его варки и обработки, доступность и относительная дешевизна сырья обеспечили быстрый прогресс в создании лазерных стекол и лазеров на них. В течение длительного времени применялось только силикатное стекло. Попытки создания лазерных стекол на несиликатной основе, например боратных и германатных стекол, не приводили к обнадеживающим результатам. Второй важнейшей группой лазерных стекол являются фосфатные. В последние годы они находят все более широкое применение в лазерах различного типа. Преимуществами фосфатных стекол являются более высокие сечения индуцированного излучения RZ^{3+} , большой коэффициент усиления, узкий спектр генерации и высокий коэффициент полезного действия. Термооптические характеристики фосфатных стекол изменяются в очень широких пределах, что дает возможность выбирать составы с оптимальными генерационными и термооптическими свойствами. Меньший коэффициент нелинейности показателя преломления, более высокое сечение индуцированного излучения и хорошие термооптические свойства являются преимуществами фосфатных стекол по сравнению с силикатными при их использовании в мощных системах для усиления сверхкоротких импульсов. Фосфатные стекла достаточно технологичны и могут быть получены в больших объемах высокого оптического качества. Их недостатки: повышенная по сравнению с силикатными стоимость и меньшая, чем для силикатных стекол, механическая и химическая стойкость. Еще одна группа стекол, которая представляет интерес с точки зрения квантовой электроники, это полупроводниковые стекла с RZ^{3+} -ионами. Основным преимуществом полупроводниковых стекол является возможность возбуждения RZ^{3+} ионов через интенсивные переходы зона-зона. Использование этого нетрадиционного метода накачки для возбуждения RZ^{3+} ионов позволяет создавать на их основе миниатюрные лазеры для волоконно-оптических систем связи. Весьма перспективными представляются в настоящее время полупроводниковые стекла с Er^{3+} , на основе которых можно создавать лазеры, генерирующие излучение на длинах волн $\lambda \geq 1,5 \mu m$, которые считаются

безопасными для глаз. Полупроводниковое стекло с составом $La_2S_33Ga_2S_3$ имеет совершенную технологию выращивания и ионы Er^{3+} входят в эту матрицу изоморфно. Специфика эрбиевых лазеров заключается прежде всего в том, что накопление энергии возбуждения на верхнем лазерном уровне в эрбиевых стеклах осуществляется преимущественно (или полностью) через канал сенсibilизации, так как эффективность непосредственного возбуждения ионов Er^{3+} крайне низка из-за относительно слабых и редких полос поглощения и необходимости введения ионов эрбия в активную среду в возможно меньших концентрациях в силу трехуровневой схемы генерации. Максимальная концентрация ионов сенсibilизатора, которую можно вводить в стекло, не ухудшая резко его технологические свойства, обычно ограничена. Преимуществом полупроводниковых стекол с составом $La_2S_33Ga_2S_3$ заключается в том, что возбуждение ионов Er^{3+} осуществляется через интенсивные переходы зона-зона, и поэтому в матрицу не вводят иона сенсibilизатора.

На Рис.1 приведен спектр поглощения Er^{3+} в $La_2S_33Ga_2S_3$. Видно, что все полосы поглощения Er^{3+} в $La_2S_33Ga_2S_3$ смещены в длинноволновую область по сравнению аналогичными спектрами в фосфатных и силикатных стеклах. Это смещение обусловлено изменением величины нефелоксетического эффекта, связанного с наличием ковалентности. На самом деле связь PZ^{3+} -сульфид более ковалентна, чем связь PZ^{3+} -кислород.

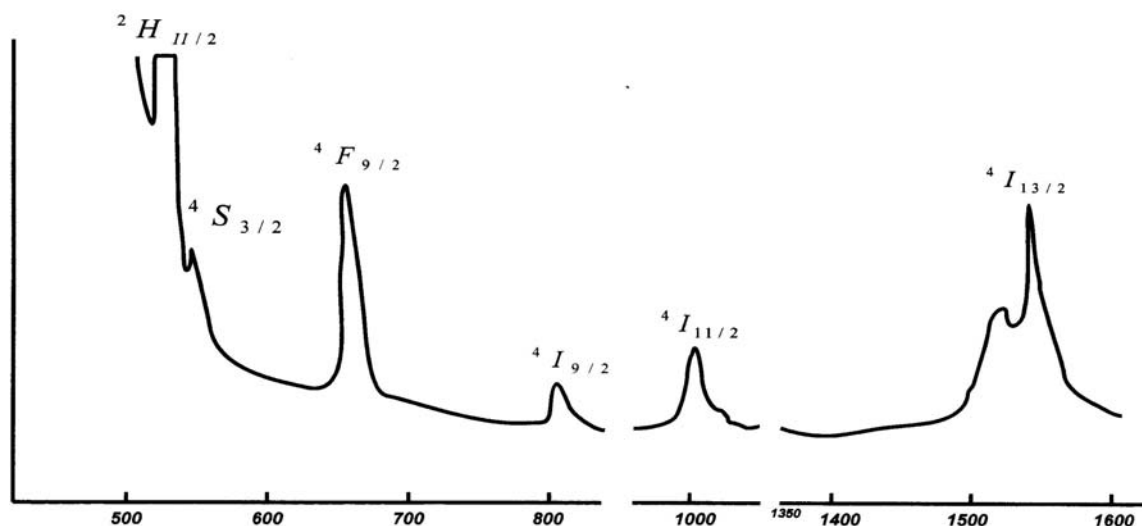


Рис.1.

Спектр поглощения ионов Er^{3+} в $La_2S_33Ga_2S_3$ при комнатной температуре.

Один из распространенных способов определения спектрально-люминесцентных характеристик PZ^{3+} базируется на результатах работ [1,2]. Авторы этих работ показали, что силу линий переходов между уровнями трехвалентных редкоземельных ионов можно описать следующим выражением:

$$P(S, L, J \rightarrow S', L', J') = \sum_{t=2,4,6} \Omega_t \left| \langle J || U^t || J' \rangle \right|^2, \quad (1)$$

где S, L, J -главные квантовые числа начального уровня, S', L', J' - главные квантовые числа конечного уровня, $\langle J || U^t || J' \rangle$ - матричные элементы единичного тензорного

оператора, не зависящие от состава основы, Ω_i -коэффициенты Джадда, учитывающие влияние основы.

Через P можно выразить следующие величины: интегральную интенсивность полосы:

$$\int k(\lambda)d\lambda = \frac{8\pi^3 e^2 \lambda N}{3ch(2J+1)n} \left[\frac{(n^2+2)^2}{9} \right] P, \quad (2)$$

где n - показатель преломления основы, N - объемная концентрация ионов Er^{3+} , e – заряд электрона, λ - средняя длина волны перехода, c - скорость света, h – постоянная Планка, $k(\lambda)$ - коэффициент поглощения на длине волны λ ;

силу осциллятора:

$$f = \frac{mc^2}{\pi e^2} \frac{9n}{(n^2+2)^2} \frac{1}{N} \int k(\tilde{\nu})d\tilde{\nu}, \quad (3)$$

где m – масса электрона. Измеряя коэффициент поглощения $k(\tilde{\nu})$ для линии поглощения как функцию частоты, нами были определены силы осцилляторов по формуле (3). Значения силы осцилляторов на переходах с основного состояния в состояния ${}^4S_{3/2}$, ${}^4F_{9/2}$, ${}^4I_{9/2}$, ${}^4I_{11/2}$ и ${}^4I_{13/2}$ равны соответственно $1,18 \cdot 10^{-6}$; $3,65 \cdot 10^{-6}$; $0,8 \cdot 10^{-6}$ и $2,5 \cdot 10^{-6}$.

Коэффициенты Джадда определялись методом наименьших квадратов из системы уравнений

$$\Omega = (\mathcal{U}^T \mathcal{U})^{-1} \mathcal{U}^T P, \quad (4)$$

где Ω, P - трех- и - девятимерные векторы соответственно, \mathcal{U} - матрица ранга 3, \mathcal{U}^T - транспонированная матрица. Значения Ω_i , полученные для ионов Er^{3+} , оказались равными:

$$\Omega_2 = 0,8 \cdot 10^{20} \text{ см}^2, \quad \Omega_4 = 1,37 \cdot 10^{20} \text{ см}^2, \quad \Omega_6 = 1,08 \cdot 10^{20} \text{ см}^2.$$

Используя измеренные коэффициенты поглощения, определили вероятности спонтанных переходов с уровней ${}^4S_{3/2}$, ${}^4F_{9/2}$, ${}^4I_{9/2}$, по формуле

$$A(S, L, J \rightarrow S', L', J') = \frac{8\pi^2 c}{\lambda^4 N} \int k(\lambda) d\lambda. \quad (5)$$

Вероятности спонтанных переходов с уровней ${}^4S_{3/2}$, ${}^4F_{9/2}$, ${}^4I_{9/2}$ при комнатной температуре оказались равными 9700 с^{-1} , 6160 с^{-1} , 1100 с^{-1} , соответственно.

На Рис.2 представлен спектр люминесценции ионов Er^{3+} в спектральном диапазоне $0,6 \text{ мкм} \div 1,1 \text{ мкм}$ при возбуждении светом длиной волны $\lambda = 0,5145 \text{ мкм}$ при комнатной температуре. В этом спектральном диапазоне наблюдаются линии соответствующие переходам с уровней ${}^4F_{9/2}$, ${}^4I_{9/2}$, ${}^4I_{11/2}$ на основной и с уровней ${}^2H_{11/2}$, ${}^4S_{3/2}$ на уровень ${}^4I_{13/2}$.

В физике лазеров большую роль играет безызлучательный перенос энергии электронного возбуждения (БПВ), который определяют как физический процесс, при котором первично возбужденная частица (донор энергии Д) в результате взаимодействия с другой частицей (акцептором энергии А) переходит в электронное состояние с меньшей энергией с одновременным переходом частицы А в состояние с большей энергией. Излучения фотона при БПВ не происходит, т.е. процесс безызлучательный. Деление частиц на доноры и акцепторы является, в общем случае, условным.

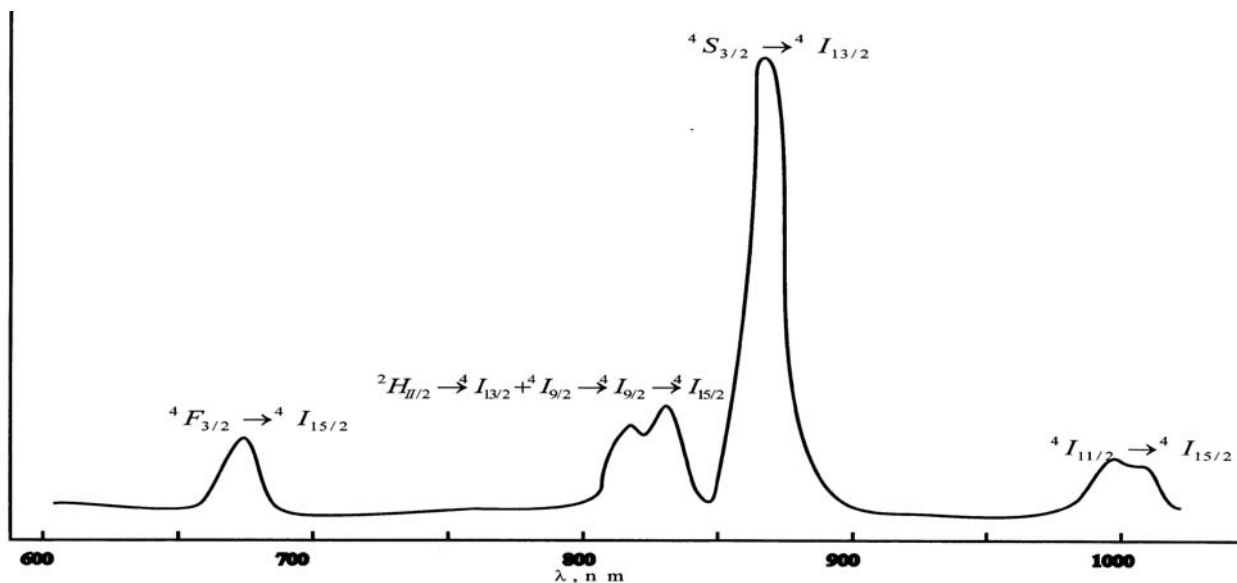
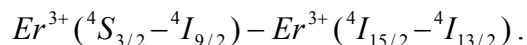


Рис.2.

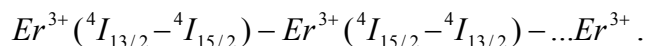
Спектр люминисценции ионов Er^{3+} в $La_2S_3:3Ga_2S_3$ при комнатной температуре.

Исходя из природы переходов, участвующих в процессе БПВ, в стеклах, активированных редкоземельными ионами, выделяют два вида БПВ: ион-ионный (кросс релаксация), когда взаимодействие, вызывающее безызлучательный переход, в общем случае, может быть обусловлено электрическими мультипольными или обменными взаимодействиями; безызлучательный перенос энергии электронного возбуждения за счет многофононных переходов.

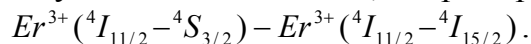
Рассмотрим некоторые разновидности ион-ионного БПВ. Донор, передав часть энергии акцептору, остается в возбужденном состоянии. Если оба состояния, достигаемые в акте передачи, являются излучательными, то имеет место «размен фотонов», например:



Миграция энергии по однотипным ионам без существенной безызлучательной релаксации энергии:



БПВ на акцептор, находящийся в возбужденном состоянии, например:



Последний процесс называется кооперативным.

Влияние БПВ на спектрально-люминесцентные характеристики лазерных стекол двояко. С одной стороны, БПВ ухудшают эти характеристики, приводя к безызлучательной дезактивации верхних лазерных уровней. Процесс миграции способствует тушению люминесценции активных центров, приводя к пространственному сближению их с тушащими центрами. Перенос энергии за счет многофононных переходов является причиной малого квантового выхода люминесценции редкоземельных ионов из большинства верхних возбужденных состояний. С другой стороны, безызлучательный перенос возбуждения полезен, когда приводит к сенсбилизации люминесценции активных ионов, не имеющих интенсивных полос поглощения. Полезным является и процесс безызлучательной дезактивации высоковозбужденных состояний за счет многофононных

безызлучательных переходов, приводящий к высокой эффективности передачи энергии возбуждения, поглощенной в различных полосах активного центра.

В общем случае, под кросс-релаксацией понимают все процессы, которые связаны с межцентровым взаимодействием. Однако, название собственно кооперативных получили только процессы, являющиеся результатом взаимодействия двух или более частиц, находящихся в возбужденном состоянии.

На рубеже 60-70-х годов экспериментально было обнаружено, что при облучении некоторых веществ ИК-излучением наблюдается свечение в видимом диапазоне спектра. Для объяснения этого явления, получившего название «антистоксовой люминесценции», было предложено два механизма: кооперативное возбуждение и ступенчатое возбуждение.

При ступенчатом возбуждении первый поглощенный квант переводит систему в промежуточное состояние, затем в результате поглощения второго кванта система попадает в состояние, энергия которого достаточна для испускания коротковолнового кванта.

При кооперативном механизме возбуждения высоколежащих уровней первоначально фотоны ИК-излучения переводят систему в промежуточное энергетическое состояние E . В процессе резонансной миграции энергии возбуждения по кристаллу в возбужденном состоянии могут оказаться два близко расположенных иона, при этом возможно такое их взаимодействие, при котором один ион теряет энергию, а другой увеличивает ее вдвое, возбуждаясь до состояния E_2 . Необходимым условием эффективного протекания такого процесса является приближенный резонанс $E_1 \approx 0,5E_2$. Эти процессы получили также название суммирования энергии или кумуляции.

Процессы, протекающие по схемам ступенчатого и кооперативного механизмов возбуждения, с равным успехом объясняют образование высоких возбужденных состояний при поглощении квантов с энергией, недостаточной для прямого их возбуждения. Однако существует ряд экспериментальных критериев, позволяющих разграничить процессы ступенчатого и кооперативного возбуждения.

Исследование характеристик антистоксовой люминесценции (кинетических и стационарных) некоторых редкоземельных ионов в кристаллических матрицах показало, что в целом ряде случаев реализуется кооперативное возбуждение высоколежащих состояний. Дезактивация высоких возбужденных состояний, заселяющихся в результате кооперативных процессов, может происходить либо излучательно – антистоксовая люминесценция, либо за счет многофононных процессов, при этом следствием взаимодействия возбужденных ионов является нелинейное тушение люминесценции промежуточного состояния. Процессы суммирования являются существенно нелинейными, эффективность этих процессов оказывается в общем случае функцией интенсивности возбуждения. При определенных плотностях возбуждения зависимость интенсивности антистоксовой люминесценции переходит в линейную. От времени жизни возбуждения на уровнях ${}^4I_{9/2}$, ${}^4F_{9/2}$, ${}^4S_{3/2}$ и др. зависит эффективность многокаскадных и кооперативных процессов. Значения времени жизни ${}^4I_{9/2}$, ${}^4F_{9/2}$, ${}^4S_{3/2}$ уровней при комнатной температуре оказались равными 260мксек, 165мксек, 42мксек, соответственно.

Оценку экспериментального значения скорости безызлучательной многофононной релаксации между возбужденными мультиплетами W можно

сделать из сравнения излучательного времени жизни τ_0 и измеренного времени жизни данного терма τ :

$$W = \tau^{-1} - \tau_0^{-1}.$$

Из-за отсутствия значений необходимых констант для реальных матриц теоретический расчет величин W представляет значительные трудности. Наиболее простой способ оценки W предложен в [3]. В предположении, что скорость многофононной релаксации не зависит от электронного состояния Er^{3+} иона и изменяется в зависимости от величины энергетического зазора по экспоненциальному закону, для данной матрицы при низкой температуре она может быть записана как

$$W(0) = \beta e^{\alpha \Delta E},$$

где ΔE - величина зазора между электронными состояниями Er^{3+} иона, β и α - характеристики матрицы.

Доминирующим процессом при безызлучательной релаксации является процесс, при котором выделяется минимальное число колебаний

$$p = \frac{\Delta E}{\hbar \omega_0},$$

где ω_0 - предельная частота колебаний.

С повышением температуры скорость многофононной релаксации увеличивается:

$$W(T) = W(0)[1 + \bar{n}(\hbar \omega_0)]^p,$$

где \bar{n} - средняя плотность состояний с энергией колебаний $\hbar \omega_0$. Зная величины $W(T)$ при $T = 300K$, можно определить $W(0)$ и построить зависимость $W(0) = f(\Delta E)$ и из этой зависимости определить α и β , которые оказались равными: $\alpha = 3.10^{-3} \text{ см}$, $\beta = 1,5.10^6 \text{ с}^{-1}$.

1. B.R.Judd, *Phys. Rev.*, **127** (1962) 750.
2. G.S.Ofelt, *J.Chem. Phys.*, **37** (1962) 511.
3. L.A.Riseberg, H.W.Moos, *Phys. Rev. Lett.*, **19** (1967) 1423.

Er^{3+} IONLARININ YARIMKEÇİRİCİ $La_2S_33Ga_2S_3$ SPECTRAL-LYUMINESSENT XASSƏLƏRİ

H.İ.ABUTALIBOV, V.Z.QASIMOV, A.Ə.MƏMMƏDOV

Er^{3+} ionlarının yarımkeçirici $La_2S_33Ga_2S_3$ spectral-lyuminessent xassələri tədqiq edilmiş, $^4I_{9/2}$, $^4F_{9/2}$, $^4S_{3/2}$ səviyyələrinin yaşama müddəti, çoxfononlu şalanmasız relaksasiyanın sürəti, matrisanın xarakteristikaları təyin edilmişdir.

**SPECTRAL – LUMINESCENCE PROPERTIES OF Er^{3+} IONS
IN SEMICONDUCTOR QCLASSES $La_2S_33Ga_2S_3$**

G.I.ABUTALYBOV, V.Z.QASYMOV, A.A.MAMEDOV

Spectral – luminescence properties of Er^{3+} ions in semiconductor qlasses $La_2S_33Ga_2S_3$ have been studied, lifetime of levels $^4I_{9/2}$, $^4F_{9/2}$, $^4S_{3/2}$ and multiphonon nonradiative relaxation rate, characteristic of matrix have been found.

Редактор: С.Мехтиева