

УДК 621.315.592

ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ НЕОДИМА В МОНОКРИСТАЛЛАХ (Ga_2S_3)_{0,96}(Eu_2O_3)_{0,04}

О.Б.ТАГИЕВ, Г.А.КАСИМОВА

Институт Физики АН Азербайджана,

370143, Баку, пр. Г.Джавида, 33

(Поступило 10.01.95)

Приводятся результаты исследования спектрально-люминесцентных характеристик монокристаллов (Ga_2S_3)_{0,96}(Eu_2O_3)_{0,04}:Nd. Установлено, что интенсивное широкополосное излучение в области 0,540 мкм обусловлено 5d-4f переходами иона Eu^{2+} . Обнаружена внутрицентровая люминесценция иона Nd^{3+} с уровней ${}^4F_{3/2}$, ${}^4F_{5/2}$, ${}^4F_{9/2}$, ${}^2H_{11/2}$, ${}^4G_{5/2}$ и определена штарковская структура уровней Nd^{3+} в кристаллах (Ga_2S_3)_{0,96}(Eu_2O_3)_{0,04}.

Исследования люминесценции редкоземельных ионов (РЗИ) в халькогенидах галлия были начаты на кристаллах α -GaSe и β -GaS, в которых была обнаружена возможность эффективного возбуждения Nd^{3+} и Yb^{3+} при возбуждении на переходе зона-зона и при электровозбуждении [1,2]. Однако, из-за большого различия ионных радиусов Ga^{3+} и Nd^{3+} концентрация центров люминесценции Nd^{3+} , Yb^{3+} в GaSe и GaS мала. Представляет интерес исследование люминесценции РЗИ в таких полупроводниках, где лантаноиды входят в состав решетки, а именно (Ga_2S_3)_{0,96}(Eu_2O_3)_{0,04}.

В данной работе приведены результаты исследования люминесценции монокристаллов (Ga_2S_3)_{0,96}(Eu_2O_3)_{0,04}:Nd. Монокристаллы твердых растворов (Ga_2S_3)_{1-x}(Eu_2O_3)_x ($0,01 \leq x \leq 0,07$) получены методом газотранспортной реакции [3] (переносчиком является йод). Активирование этих кристаллов неодимом осуществлялось добавлением в шихту в виде соединений Nd_2S_3 или в атомном виде при синтезе и варьировалось в пределах 0,05÷0,1 ат.%.

Возбуждение фотолюминесценции (ФЛ) осуществлялось светом с $\lambda = 365$ нм, выделенным из спектра свечения ртутной лампы ДРШ-250, либо перестраиваемыми лазерами на красителях (накачка второй гармоникой YAG : Nd лазера с $t_{имп} = 30$ нс, диапазоном перестройки 540÷702 нм или F_2^+ центров в LiF - 840÷1040 нм) и регистрировалось монохроматором МДР-23 с фотоумножителем (ФЭУ-39 и 83) и интегратором ВС1-280 с применением осциллографа СЗ-8 и персональной ЭВМ HP86-В. Записи спектров производились при 77 и 300 К.

На рис. 1 представлен спектр ФЛ монокристаллов $(Ga_2S_3)_{1-x}(Eu_2O_3)_x$. При 300 К спектр ФЛ состоит из одной полосы излучения с максимумом $\lambda = 540$ нм. Энергетическое положение максимума полосы излучения не зависит от интенсивности возбуждения.

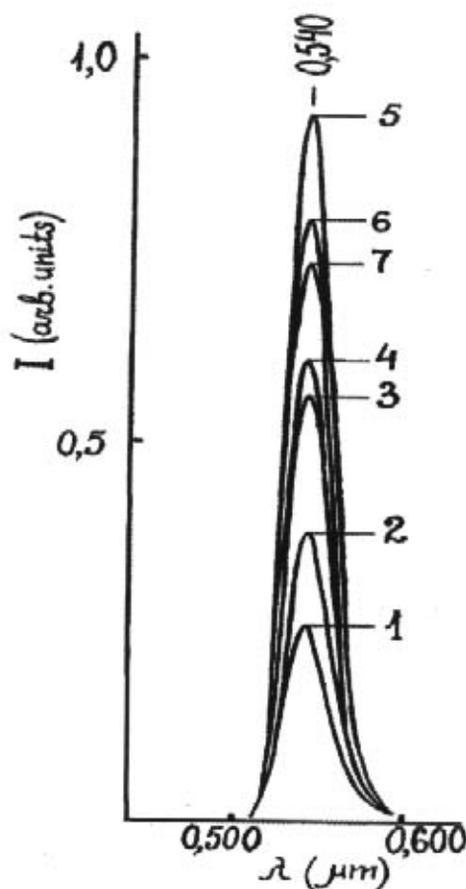


Рис. 1. Спектры фотолюминесценции $(Ga_2S_3)_{1-x}(Eu_2O_3)_x$ ($0,01 \leq x \leq 0,07$) при температуре 77 К:

1 - $(Ga_2S_3)_{0,99}(Eu_2O_3)_{0,01}$	3 - $(Ga_2S_3)_{0,97}(Eu_2O_3)_{0,03}$
2 - $(Ga_2S_3)_{0,98}(Eu_2O_3)_{0,02}$	5 - $(Ga_2S_3)_{0,95}(Eu_2O_3)_{0,05}$
4 - $(Ga_2S_3)_{0,96}(Eu_2O_3)_{0,04}$	7 - $(Ga_2S_3)_{0,93}(Eu_2O_3)_{0,07}$
6 - $(Ga_2S_3)_{0,94}(Eu_2O_3)_{0,06}$	

Следует отметить, что в отличие от Eu^{3+} ионы Eu^{2+} в диэлектриках и полупроводниках обычно дают широкополосное излучение. Анализ экспериментальных результатов показывает, что интенсивное широкополосное излучение в области 0,540 мкм обусловлено $5d-4f$ переходами иона Eu^{2+} . В исследуемых кристаллах при межзонном возбуждении кроме собственных свечений матрицы наблюдается узкополосное

излучение, находящееся в ближнем инфракрасном и видимом диапазоне, обусловленное внутрицентровыми переходами иона Nd^{3+} .

На рис. 2 представлен спектр люминесценции Nd^{3+} (переход ${}^4F_{3/2} - {}^4I_{9/2,11/2}$) в монокристаллах $(Ga_2S_3)_{0,96}(Eu_2O_3)_{0,04} : Nd$. Измеренное время люминесценции Nd^{3+} для переходов с уровня ${}^4F_{3/2}$ в $(Ga_2S_3)_{0,96}(Eu_2O_3)_{0,04}$ составляет 50 мкс, при 4,2 К, время жизни воз-

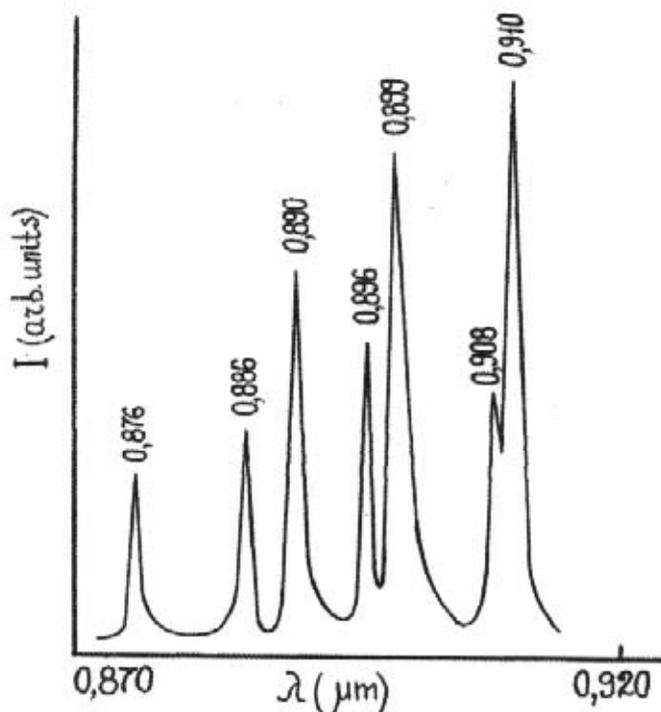


Рис. 2. Спектр фотолюминесценции $(Ga_2S_3)_{0,96}(Eu_2O_3)_{0,04} : Nd$ при переходах ${}^4F_{3/2} - {}^4I_{9/2,11/2}$ ($T = 77$ К).

бужденных состояний 30 мкс. При 77 К четко наблюдается излучение на переходе ${}^4F_{3/2} - {}^4I_{9/2,11/2}$, причем отношение интенсивностей переходов с ${}^4F_{3/2}$ -уровня на ${}^4F_{11/2}$ и ${}^4I_{9/2}$ больше, чем для соответствующих переходов с ${}^4F_{3/2}$. Отметим, что излучение с ${}^4F_{5/2}$ -уровня заметно даже при комнатной температуре, причем его время жизни совпадает с временем жизни излучения с уровня ${}^4F_{3/2}$, что свидетельствует о наличии тепловой связи заселенности ${}^4F_{3/2}$ и ${}^4F_{5/2}$ уровней. Наблюдается разгорание люминесценции на переходах с ${}^4F_{3/2}$ -уровня, совпадающее по времени с затуханием люминесценции при переходах с уровня ${}^4F_{5/2}$. Это указывает на ступенчатый характер безызлучательной релаксации возбуждения на уровень ${}^4F_{3/2}$ после импульсного возбуждения ${}^4G_{5/2}$

уровня Nd^{3+} . Изменение длины волны возбуждающего света приводит к изменению отношения интенсивностей излучения отдельных линий. Это свидетельствует о том, что в исследуемом монокристалле излучение связано с несколькими неэквивалентными центрами люминесценции.

Исходя из соображений валентности, можно ожидать, что неодим в исследуемых кристаллах будет замещать галлий. Однако, ионные радиусы неодима и галлия различаются ($R = 0,99$ и $0,62 \text{ \AA}$, соответ-

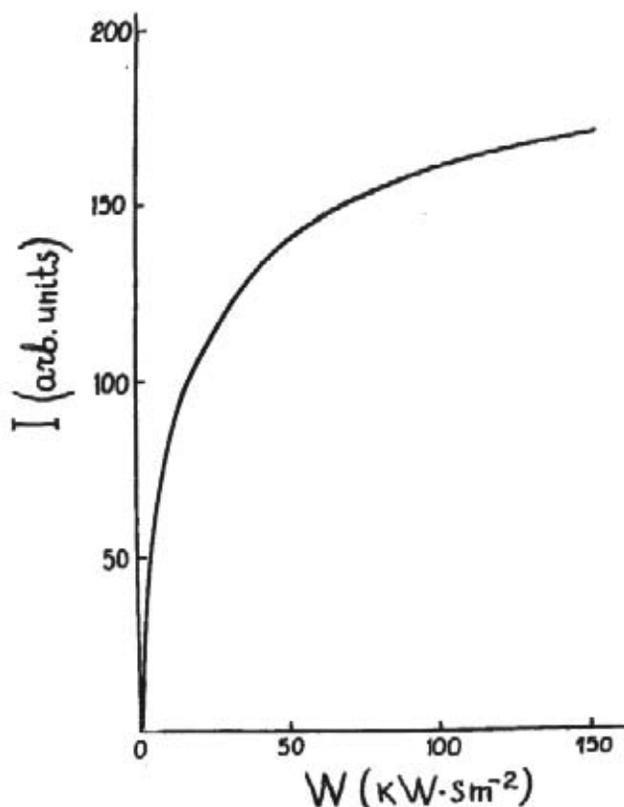


Рис. 3. Зависимость интенсивности люминесценции в $(Ga_2S_3)_{0,96}(Eu_2O_3)_{0,04}: Nd$ от мощности накачки ($T=300 \text{ K}$).

венно). Из кристаллохимии редкоземельных элементов известно, что для РЗЭ характерны более высокие координационные полиэдры. Это еще раз доказывает, что РЗЭ не могут заменять атомы галлия в кристаллических решетках $(Ga_2S_3)_{0,96}(Eu_2O_3)_{0,04}$. Ионные радиусы Eu^{2+} ($R = 1,2 \text{ \AA}$) и Nd^{3+} значительно ближе друг к другу, поэтому, несмотря

на разницу зарядов, замещение европия неодимом должно значительно меньше исказить решетку.

На основе проведенного анализа излучения межзонного возбуждения можно предположить, что в рассмотренных двойных халькогенидах галлия энергия передается через некоторые промежуточные агенты. При комнатной температуре полоса излучения Eu^{2+} хорошо перекрывается с полосой поглощения, соответствующей переходу на уровень ${}^4G_{5/2} Nd^{3+}$, что по-видимому, обеспечивает эффективную безызлучательную передачу возбуждения на Nd^{3+} через Eu^{2+} . При понижении температуры полоса излучения Eu^{2+} сужается, перекрытие уменьшается, и основную роль в передаче энергии на Nd^{3+} , по-видимому, начинают играть ловушки, дающие широкополосные излучения, перекрывающиеся рядом переходов в Nd^{3+} , в том числе переходом ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4F_{3/2}$. В результате этого, эффективность возбуждения уменьшается, а разгорание люминесценции исчезает, так как передача возбуждения идет не только на верхние уровни Nd^{3+} , но и непосредственно на уровень ${}^4F_{3/2}$ [4,5].

Интересной особенностью люминесценции неодима при межзонном возбуждении в исследованных кристаллах является эффект быстрого насыщения интенсивности с ростом накачки (рис. 3). Насыщение наблюдается как при комнатной температуре, так и при температуре жидкого азота. Этот эффект может быть связан с поглощением энергии накачки свободными носителями, с насыщением промежуточных агентов, через которые идет передача от матрицы к Nd^{3+} и т.д.

Штарковская структура уровней Nd^{3+}

Уровни	$(Ga_2S_3)_{0,96}(Eu_2O_3)_{0,04}$
${}^2G_{7/2}$	17224, 17215 17194
	17109, 17100 17050, 17056
${}^4G_{5/2}$	16935, 16920 16883
	16875, 16863 16840, 16844
${}^4F_{3/2}$	11392, 11396 11279, 11274
${}^4I_{9/2}$	324, 307 174, 163 68, 52 0, 0

Таким образом, на основе экспериментальных результатов можно заключить следующее :

- установлено, что ионы Nd^{3+} возбуждаются как через полосы поглощения иона Nd^{3+} , так и через широкую полосу поглощения основы (т.е. через межзонный переход $h\nu \geq E_g$);

- установлено наличие неэквивалентных центров люминесценции иона Nd^{3+} в $(Ga_2S_3)_{0,96}(Eu_2O_3)_{0,04}$.

Литература

1. Абдуллаев Г.Б., Абушов С.А., Брискина Ч.М., Золин В.Ф., Маркушев В.М., Нифтиев Г.М., Тагиев Б.Г. Фото-электролюминесценция неодима в монокристаллах GaSe. - Квантовая электроника. 1984, т. 11, № 3, с. 605-608.

2. Tagiev B.G., Niftiev G.M., Abushov S.A. Intrashell Yb^{3+} transitions in gallium sulphide single crystals. Phys. Stat. Sol. (b). 1983, v. 118, p. k13-k16.

3. Тагиев О.Б., Касимова Г.А., Нахметов С.М. Физико-химические, электрические и люминесцентные свойства твердых растворов типа $(Ga_2S_3)_{1-x}(Eu_2O_3)_x$ и соединений $(EuO)_2Ga_2OS_3$, $(EuO)_2Ga_4OS_6$. Препринт. 1988. 62 с.

4. Золин В.Ф., Нифтиев Г.М., Маркушев В.Ш., Брискина Ч.М., Асланов Г.К., Дубаускас Г.И., Тагиев О.Б. Люминесценция неодима в халькогенидах типа $A^{II}B_2^{III}C_4^{VI}$. Оптика и спектроскопия. 1990, т.69, в. 2, с. 358-362.

5. Тагиев Б.Г., Джалилов В.А., Гюльмалиев Т.А., Нифтиев Г.М., Тагиев О.Б., Аскеров Ф.Б., Иззатов Б.М., Талыбов Я.Г. Оптические и люминесцентные свойства $A^{II}B_2^{III}C_4^{VI}$ ($A^{II} - Yb, Eu, Sm, Ca, Sr, Ba$; $B^{III} - Ga, In$; $C^{VI} - S, Se, Te$). Неорганические материалы. 1992, т. 28, № 12, с. 2269-2275.

О.В. Тағи́ев, Г.Ә. Qası́мова

$(Ga_2S_3)_{0,96}(Eu_2O_3)_{0,04}$ MONOKRİSTALLARINDA NEODİMİN LÜMİNESSENSİYASI

Məqalədə $(Ga_2S_3)_{0,96}(Eu_2O_3)_{0,04}$: Nd monokristallarının spektral-lüminessent xassələrinin tədqiqinin nəticələri şərh olunur. Göstərilir ki, 0,540 mkm oblastında intensiv enli zolaqlı şüalanma Eu^{2+} ionunun $5d-4f$ keçidi üzrə baş verir. ${}^4F_{3/2}$, ${}^4F_{5/2}$, ${}^4F_{9/2}$, ${}^2H_{11/2}$, ${}^4G_{5/2}$ səviyyələrindən Nd^{3+} ionunun mərkəzdaxili lüminessensiyası müşahidə olunmuş və $(Ga_2S_3)_{0,96}(Eu_2O_3)_{0,04}$: Nd kristallarında Nd^{3+} səviyyələrinin Stark strukturu müəyyən edilmişdir.

О.В. Тагиев, Г.А. Касимова

LUMINESCENCE OF NEODYMIUM IN $(Ga_2S_3)_{0,96}(Eu_2O_3)_{0,04}$
SINGLE CRYSTALS

The results of investigation of spectral luminescent characteristics of $(Ga_2S_3)_{0,96}(Eu_2O_3)_{0,04} : Nd$ single crystals are presented. It is established that intensive wide-band radiation in the range $0,540 \mu m$ is a result of $5d-4f$ transitions of Eu^{2+} ion. Intercentre luminescence of Nd^{3+} ion with ${}^4F_{3/2}$, ${}^4F_{5/2}$, ${}^4F_{9/2}$, ${}^2H_{11/2}$, ${}^4G_{5/2}$ levels is found and Stark structure of Nd^{3+} levels in $(Ga_2S_3)_{0,96}(Eu_2O_3)_{0,04}$ crystals is defined.