

**ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ СЛОИСТЫХ КРИСТАЛЛОВ  
GaS: Er И GaS: Er, Yb**

**Б.Г. ТАГИЕВ, О.Б. ТАГИЕВ, З.А. ИБРАГИМОВ, С.А. АБУШОВ, Г.Ю.ЭЮБОВ**

*Институт Физики  
Национальной Академии Наук Азербайджана,  
AZ-1143, Баку, пр. Г.Джавида, 33*

В слоистых кристаллах GaS, активированных отдельным ионам Er<sup>3+</sup> и парой ионов Er<sup>3+</sup> и Yb<sup>3+</sup> исследована фотолюминесценция при 300 К. При возбуждении инфракрасным (ИК) излучением (λ<sub>воз.</sub>=976 нм) GaS: 0.1 ат. % Er<sup>3+</sup> наблюдается антистоксовая люминесценция. В GaS: Er<sup>3+</sup>, Yb<sup>3+</sup> при возбуждении азотным лазером (λ<sub>воз.</sub>=976 нм) наблюдается увеличение интенсивности излучения, связанного с переходами <sup>4</sup>I<sub>11/2</sub> → <sup>4</sup>I<sub>15/2</sub> иона Er<sup>3+</sup>. Показано, что предполагаемым механизмом антистоксовой люминесценции является последовательное поглощение двух фотонов одним ионом Er<sup>3+</sup>, а увеличение интенсивности излучения Er<sup>3+</sup> при введении в кристаллы GaS пары Er и Yb связано с передачей энергии от иона Yb<sup>3+</sup> к иону Er<sup>3+</sup>.

In the single crystals GaS activated separate ions Er<sup>3+</sup> and pair ions Er<sup>3+</sup> and Yb<sup>3+</sup> photoluminescence are investigated at 300 K. Excitation by infra-red (IR) (λ<sub>exc.</sub>= 976 nm) radiation GaS: 0.1 ат.%Er<sup>3+</sup> the luminescence we observed up-conversion emission. In GaS: Er<sup>3+</sup>, Yb<sup>3+</sup> compound due to intro-centre transition <sup>4</sup>I<sub>11/2</sub> → <sup>4</sup>I<sub>15/2</sub> was observed increase intensity of the radiation. It was shown, that the prospective mechanism up-conversion luminescence is consecutive absorption of two photons by one ion Er<sup>3+</sup>, and due to energy transition from ion Yb<sup>3+</sup> to ion Er<sup>3+</sup> we was observed increase of intensity.

**ВВЕДЕНИЕ**

Исследование влияния редкоземельных элементов (РЗЭ) на люминесцентные и фотоэлектрические свойства полупроводников все больше привлекает внимание исследователей. Такие исследования в слоистых полупроводниках A<sup>III</sup>B<sup>VI</sup> были проведены многими исследователями [1-6]. В этих работах, в основном, исследованы влияние отдельных РЗЭ на электрические, фотоэлектрические и люминесцентные свойства таких кристаллов, как GaSe, GaS, InSe и др. Однако в указанных широкозонных полупроводниках не исследованы взаимодействие между парами РЗЭ и между РЗЭ и матрицы. Поскольку в указанных кристаллах наблюдалась эффективная передача энергии от матрицы к РЗЭ [1,4], т. е. через полосы фундаментального поглощения и экситонные состояния, возможно и участие в таких процессах и пар РЗЭ. Кроме того, введение определенных пар РЗЭ, таких как: Eu, Er; Er; Yb; Yb, Tl и др. приводит к появлению в различных широкозонных кристаллах антистоксовой люминесценция. В монокристаллах GaS такие исследования, судя по существующим литературным данным, не проведены. Поэтому нами были выбраны монокристаллы GaS, активированные парой РЗЭ Er и Yb.

В настоящей работе приводятся результаты исследования фотолюминесценции (ФЛ) слоистых кристаллов GaS активированных парой редкоземельных ионов Er<sup>3+</sup>, Yb<sup>3+</sup>.

**МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА**

Соединения GaS: Er, GaS: Yb и GaS: Er, Yb синтезировались из отдельных компонентов (Ga, S, Er, Yb), взятых в стехиометрических соотношениях в графитизированных кварцевых ампулах откачанных до 10<sup>-4</sup> мм. рт. ст. в однотемпературной печи при 1030 °С. Монокристаллы выращивались по видоизмененному методу Бриджмена [2] и обладали проводимостью р-типа. Удельное электрическое сопротивление их в зависимости

от содержания примеси (0,01÷0,5 ат.%) при 300 К составляло ~10<sup>9</sup>÷10<sup>11</sup> Ом·см.

Спектры ФЛ в интервале температур 77÷300 К исследовались на установках СДЛ-1 и HR-460. Источниками возбуждения служили импульсный азотный лазер (Photonics LN-1000) и перестраиваемый титано-сапфировый лазер.

**РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА**

При возбуждении импульсным азотным лазером (λ=337.1 нм) спектр ФЛ GaS: Er (рис.1а) при 300 К состоит из интенсивного широкополосного (λ= 480÷600 нм) и слабого узкополосного участков (λ=650÷900 нм). Широкополосное излучение имеет максимум при 511 нм, а узкополосный участок состоит из отдельных узких полос λ=650÷700 нм, λ=700÷800 нм, λ=800÷900 нм.

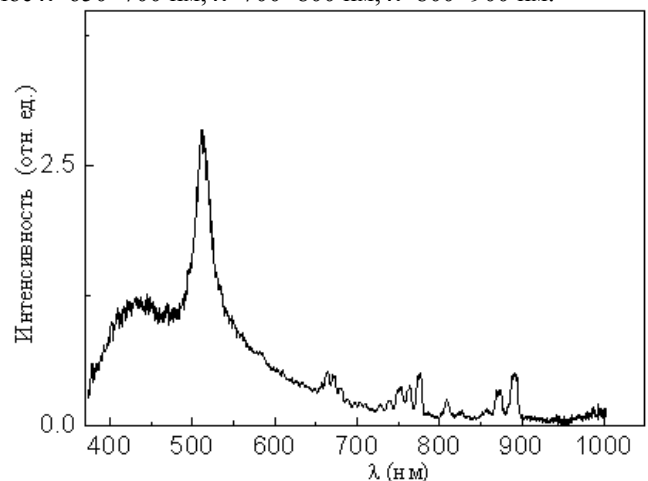


Рис. 1а Спектр люминесценции монокристалла GaS: 0.1 ат. % Er<sup>3+</sup> при возбужден λ=337.1 нм при 300К.

При возбуждении кристаллов GaS, содержащих пару РЗЭ Er<sup>3+</sup> и Yb<sup>3+</sup> излучением импульсного азотного лазера (λ<sub>воз.</sub>=337.1 нм, τ≈10 нс) спектра ФЛ охватывает более широкого область длин волн (рис.1б). В отличие от спек-

## ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ СЛОИСТЫХ КРИСТАЛЛОВ GaS: Er И GaS: Er, Yb

тра ФЛ GaS: Er<sup>3+</sup> в спектре GaS: Er<sup>3+</sup>, Yb<sup>3+</sup> интенсивность узких полос в области 650-900 нм растет, а в области 900-1100 нм появляется новое узкополосное излучение, состоящее из нескольких перекрывающихся интенсивных узких полос.

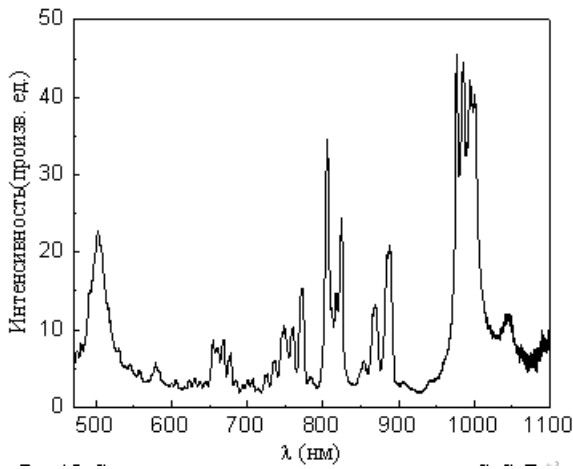


Рис. 1б Спектр люминесценции монокристалла GaS: Er<sup>3+</sup>, Yb<sup>3+</sup> (0.1 %, 0.1%) при возбужден  $\lambda=337,1$  нм при 300К.

При возбуждении монокристалла GaS: 0.1% Er, 0.1% Yb при 300К ИК излучением перестраиваемого титансапфирового лазера ( $\lambda_{\text{воз.}}=976$  нм) наблюдаются антистоксова и Стоксова люминесценции (рис.2а и 2б).

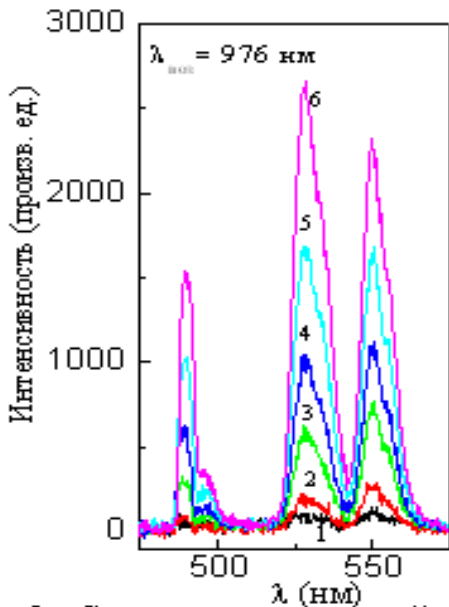


Рис. 2а Спектр антистоксовой люминесценции GaS:Er<sup>3+</sup> (0.1%) при 300К и различных значениях мощности возбуждающего инфракрасного излучения: 1 – 100 мВт; 2 – 200 мВт; 3 – 400 мВт; 4 – 600 мВт; 5 – 800 мВт; 6 – 1000 мВт

Антистоксова люминесценция охватывает спектральную область 475-575 нм и состоит из четырех узких полос. Первая узкая интенсивная полоса ( $\lambda_m=489$  нм) перекрывается с менее интенсивной второй полосой ( $\lambda_m=495$  нм), третья ( $\lambda_m=529$  нм) и четвертая ( $\lambda_m=549,7$  нм) полосы

отдельны и каждая из них также состоит из двух полос. Стоксова люминесценция охватывает диапазон длин волн 1425-1625 нм. Для выяснения механизма антистоксовой люминесценции исследованы зависимости антистоксовой и стоксовой люминесценции от мощности возбуждающего ИК излучения ( $\lambda_{\text{воз.}}=976$ нм).

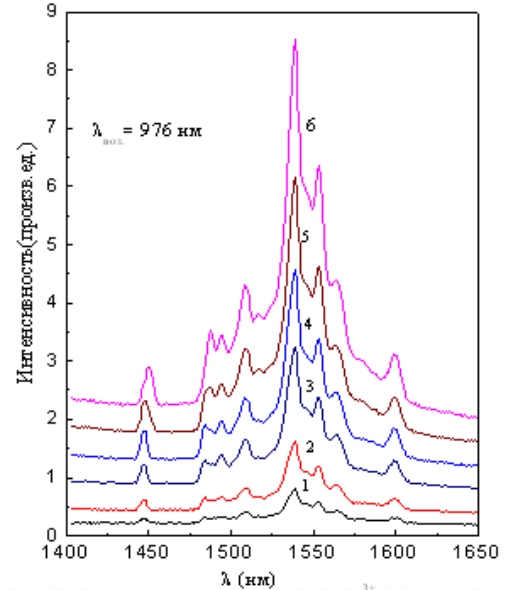


Рис. 2б Спектр люминесценции GaS:Er<sup>3+</sup> (0.1%) в области  ${}^4I_{11/2} - {}^4I_{15/2}$  переходов иона Er<sup>3+</sup> при 300К и различных значениях мощности возбуждающего инфракрасного излучения: 1 – 100 мВт; 2 – 200 мВт; 3 – 400 мВт; 4 – 600 мВт; 5 – 800 мВт; 6 – 1000 мВт

Эти зависимости в координатах lgI~lgW представлены на рис.3. Видно, что интенсивность антистоксовой люминесценции при мощностях возбуждающего излучения 100-600 мВт почти линейно растет от мощности (крив.1), а дальнейший рост последней приводит к резкому увеличению её. Интенсивность излучения в области 1425-1625 нм до 800 мВт линейно растет от мощности возбуждающего излучения, а дальнейшее увеличение последней до 1000 мВт приводит к сверхлинейному росту её.

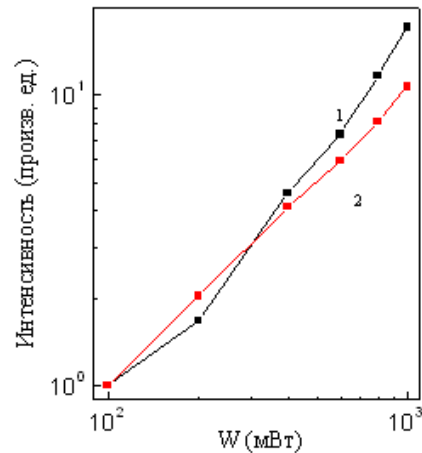


Рис.3 Зависимость интенсивности антистоксовой (1) и стоксовой (2) люминесценции GaS:Er<sup>3+</sup> от мощности возбуждающего ИК излучения

**ОБСУЖДЕНИЕ**

Интенсивная широкополосная ФЛ GaS: 0,1 ат.% Eg при 300 К (рис.1а) в области спектра 350÷550 нм с максимумами при 432 и 511 нм при возбуждении излучением импульсного азотного лазера ( $\lambda_{\text{вз.}}=337.1$  нм, 10 нс), связана с межзонными, экситонными переходами и дефектами кристаллической решетки [7-11]. Узкополосное излучение в области 650÷900 нм связано внутрицентровыми переходами  $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  (525-600 нм),  $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  (640-700 нм),  $^4I_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  (700-800нм),  $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$  (800-850нм),  $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$  (850-900нм). Увеличение интенсивности излучения узких полос ФЛ в области длин волн 650-900 нм и появление новых интенсивных узких полос в области 900-1050 нм в спектре излучения GaS, содержащего пару РЗИ  $\text{Er}^{3+}$  и  $\text{Yb}^{3+}$  (рис.1б), по-видимому, связано с введением в эти кристаллы Yb. Известно, что у ионов  $\text{Yb}^{3+}$  и  $\text{Er}^{3+}$  имеются резонансные возбужденные уровни  $^4I_{1/2}$  и  $^2F_{5/2}$  соответственно и РЗИ в монокристаллах GaS возбуждаются через полосы фундаментального поглощения и экситонные состояния [4]. Поэтому возможно передача энергии от возбужденного уровня  $^2F_{5/2}$  иона  $\text{Yb}^{3+}$  к возбужденному  $^4I_{11/2}$  уровню ион  $\text{Er}^{3+}$ , т. е. ионы  $\text{Yb}^{3+}$  могут играть роль сенситизатора люминесценции  $\text{Er}^{3+}$ . Предполагаемая схема передачи энергии от иона  $\text{Yb}^{3+}$  к иону  $\text{Er}^{3+}$  при возбуждении излучением импульсного азотного лазера ( $\lambda_{\text{вз.}}=337.1$  нм) представлена на рис.4.

При увеличении мощности возбуждающего ИК излучения почти квадратичный рост интенсивности антистоксовой люминесценции показывает, что происходит последовательное поглощение двух фотонов одним ионом  $\text{Er}^{3+}$  [14] (рис.5).

Таким образом, введение в монокристаллы GaS пары РЗИ  $\text{Yb}^{3+}$  и  $\text{Er}^{3+}$  приводит к увеличению интенсивности излучения ионов  $\text{Er}^{3+}$  при возбуждении излучением импульсного азотного лазера ( $\lambda_{\text{вз.}}=337.1$  нм,  $\tau=10$ нс), а при

возбуждении ИК излучением ( $\lambda_{\text{вз.}}=976$  нм) кристаллов GaS:  $\text{Er}^{3+}$  происходит последовательное поглощение двух фотонов одним ионом  $\text{Er}^{3+}$ .

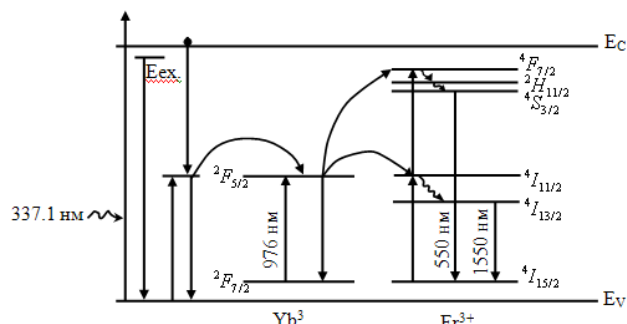


Рис. 4. Схема передачи энергии от иона  $\text{Yb}^{3+}$  к иону  $\text{Er}^{3+}$  в GaS:  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$  при возбуждении  $\lambda_{\text{вз.}}=337,1$  нм.

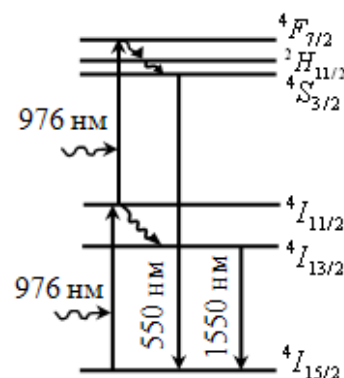


Рис.5. Схема преобразования инфракрасного ( $\lambda_{\text{вз.}}=976$  нм) в видимое( $\lambda=550$  нм) излучение.

[1]. Г.Б.Абдуллаев, С.А.Абушов, Ч.М.Брискина, В.Ф.Золн, В.М.Маркушев Г.М.Нифтмиев, Б.Г.Тагиев Квантовая электроника. 1984, №11, С.606.

[2]. Б.Г.Тагиев, Г.М.Нифтмиев, С.А.Абушов С.А. Phys. Stat. Sol. (b). 1983. V. 118. K13.

[3]. Б.Г.Тагиев, С.А.Абушов, Г.М.Нифтмиев Г.М. ФТП. 1984. Т. 18. С. 1904.

[4]. Б.Г.Тагиев, С.А.Абушов, Г.М.Нифтмиев, Ч.М.Брискина, В.Ф.Золн, В.М.Маркушев, Ф.Ш.Айдаев Phys. Stat. Sol. (a). 1985. V. 89. К 191.

[5]. Нифтмиев Г.М., Тагиев Б.Г., Абушов С.А.. Доклады АН Азерб. ССР. 1983. Т. XXXIX. №2. С. 25-28.

[6]. Б.Г.Тагиев, В.Ф.Золн, Г.М.Нифтмиев, Ч.М.Брискина, В.М.Маркушев, С.А.Абушов, Ф.Ш.Айдаев Оптика и спектроскопия. 1987. Т. 63. № 3. С. 557-559.

[7]. G.L.Belenki, R.Ch.Nani, E.Yu.Salaev, R.A Suleimanov Phys. Stat. Sol. (a). 1975. V. 31. №2. P. 707-711.

[8]. Г.Л.Беленький, М.О.Годжаев, Э.Ю.Салаев Письма в ЖЭТФ. 1977. Т. 26. №5. С. 385-388.

[9]. В.П.Мушинский, М.И.Караман Фотоэлектрические и люминесцентные свойств халькогенидов галлия и индия. Кишинев, 1975. 79 С.

[10]. A.Cingolani, A.Minafra, P.Tanyalo, and C.Paorici Phys. Stat. Sol. (a). 1971. V. 4. №1. P. K83-K85.

[11]. A.Merciewr, E.Mooser, J.P.Voitchovsky J. Luminescence. 1973. №7. P. 241-266.

[12]. Б.Г.Тагиев, Г. М.Нифтмиев, Ф.Ш.Айдаев, В.Ф.Золн, Ч.М.Брискина., В.М.Маркушев Оптика и спектроскопия. 1987. Т. 62. №2. С.461-463

[13]. B.G Tagiev., A.N Georgobiani., O.B Tagiev., P Benalloul., C.Barthou, S.A.Abushov, F.A.Kazymova Journal of Physics. Condensed matter. 2004. V. 16. №10, P. 8075-8084.

[14]. F. Auzel Comptuer quantuqie par transfert denergie de entre dcux ions de terres rares dans un tungstate mixteet dans un verre. C.R.Acad. Sc. Paris, B.1966. V. 262. P. 1016-1019.

Received:10.02.2007