

СПЕКТР ИЗЛУЧЕНИЯ, ВОЗБУЖДЕНИЯ И КИНЕТИКА ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ КРИСТАЛЛОВ $\text{YbGa}_2\text{S}_4:5\%\text{Er}^{3+}$

А.М. ПАШАЕВ¹, Б.Г. ТАГИЕВ², З.А. ИБРАГИМОВ¹, О.Б. ТАГИЕВ²,
С.А. АБУШОВ², Ф.А. КАЗЫМОВА²

¹Национальная Академия Авиации, Баку, Бина, AZ1045, 25-й километр,

²Институт Физики им. академика Г.М. Абдуллаева

Национальной Академии Наук Азербайджана,

Баку AZ1143, Азербайджан

E-mail: oktay@physics.ab.az

$\text{YbGa}_2\text{S}_4:5\%\text{Er}^{3+}$ kristalları dalğa uzunluğu 337,1 nm olan lazer şüası ilə 78 – 300 K temperatur intervalında həyəcanlandırılmışdır. Fotoluminensensiya (FL) spektrində 550 -650 nm, 800 – 870 nm və 870 – 950 nm dalğa uzunluğu intervallarında şüalanma keçidləri müşahidə olunmuşdur. İnfraqırmızı intervalında (1480 – 1600nm) Er^{3+} ionunun ${}^4\text{I}_{13/2}$ - ${}^4\text{I}_{15/2}$ keçidində şüalanma qeyd edilmişdir. FL –nin həyəcanlanma kəsildikdən sonra kinetikası öyrənilmişdir.

В интервале температур 78 – 300 К кристаллы $\text{YbGa}_2\text{S}_4:5\%\text{Er}^{3+}$ возбуждались лазерным излучением длиной волны 337,1нм. В спектре фотolumинесценции (ФЛ) в интервале длин волн 550 – 650 нм, 800 -870 нм и 870 – 950 нм наблюдаются излучательные переходы. В инфракрасной области (1480 – 1600нм) зарегистрировано излучение, соответствующее переходу ${}^4\text{I}_{13/2}$ - ${}^4\text{I}_{15/2}$ ионов Er^{3+} . Изучена кинетика максимумов ФЛ.

In temperature interval, the crystals $\text{YbGa}_2\text{S}_4:5\%\text{Er}^{3+}$ have been excited by laser emission with the length of wavis 550 – 650 nm, 800 – 870 nm, 870 – 950nm was observed emitting transitions in infrared area (1480 – 1600nm) was observed an emission, corresponding to transition ${}^4\text{I}_{13/2}$ - ${}^4\text{I}_{15/2}$ of ions Er^{3+} . Was studied kinetics of PL after the termination of excitation.

ВВЕДЕНИЕ

Изучение люминесценции в полупроводниках, активированных ионами РЗЭ, представляет интерес как с технической точки зрения (для создания эффективных катодо-, фото-, и электролюминесцентных и лазерных материалов с накачкой через широкие полосы поглощения полупроводника), так и с точки зрения выяснения взаимодействия экситонов и электронно-дырочных пар с редкоземельными ионами [1,2]. Редкоземельные полупроводники, каким является $\text{YbGa}_2\text{S}_4:5\%\text{Er}^{3+}$, активированные другими трехвалентными ионами РЗ, перспективен для оптического возбуждения активированных центров через полосы фундаментального поглощения основы или электрическим напряжением при наложении внешнего электрического поля [3,4,5,6].

Основная проблема получения большого квантового выхода при оптической и электрической накачке требует эффективной передачи энергии возбужденных носителей f -электронам активатора Ln^{3+} . С повышением уровня экспериментальной техники и развитием теоретических представлений повышается уровень, на котором идут исследования. Представляет интерес положение внутрицентровых уровней относительно зон, пути и механизма взаимодействия, в результате которого энергия возбуждения может быть передана от электронно-дырочных пар к РЗ иону. Последнее приобретает особый интерес в связи с вопросом о возможности получения стимулированного излучения от РЗИ в полупроводниках при межзонном фотовозбуждении и при непосредственном электровозбуждении. Очевидно, что ширина запрещенной зоны (E_g) полупроводника должна быть больше $h\nu$ излучения РЗИ, т.е. для получения видимого и ближнего ИК-излучения это должны быть довольно широкозонные полупроводники, иначе излучение поглотится самим полупроводником.

Механизм передачи энергии на РЗИ при межзонной накачке делится на два типа:

1. Непосредственная передача от электронно-дырочных состояний за счет рекомбинации свободных электронно-дырочных пар или связанных пар экситонов.
2. Передача на РЗИ от промежуточного агента, которым может служить либо специально вводимая примесь, либо существующие в полупроводнике состояния в запрещенной зоне, обусловленные неконтролируемыми примесями или дефектами.

Частным случаем возбуждения РЗИ за счет электронно-дырочных процессов является эффект термовысвечивания. В [7,8] показано, что термическое окисление двухзарядных РЗИ, образованных предварительным γ -облучением материала, начинается с освобождения дырок с глубоких уровней захвата в валентную зону. Свободные дырки затем рекомбинируют с электронами на двухзарядных РЗИ. При этом трехзарядные РЗИ могут оказаться в возбужденном состоянии, и наблюдается люминесценция этих ионов. На основе таких представлений о ходе окислительно-восстановительных процессов возбуждение РЗИ примесей в полупроводниках вследствие электронно-дырочных процессов выглядит как последовательный захват электронов, а затем дырки РЗИ с результирующими рекомбинациями и образованием возбужденных трехзарядных ионов. Выяснение этой картины представляет интерес как с точки зрения исследования физических процессов, так и практического применения.

В настоящей работе приводятся результаты исследования спектра фотolumинесценции кристалла

$\text{YbGa}_2\text{S}_4:\text{Er}$ при различных температурах и кинетика люминесценции ($\lambda_{\text{воз}}=337,1\text{нм}$).

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В работе [9] подробно рассматривается кристаллическая структура кристалла YbGa_2S_4 . Показано, что кристаллическая структура YbGa_2S_4 состоит из чередующихся параллельных слоев тетраэдров Ga и антипризм атомов Yb, расположенных перпендикулярно оси с. Полиэдры Yb, соединяясь между собой тетрагональными основаниями по оси Z, образуют колонки. Эти колонки образуют слой путем обобщения вершин по оси Y, связь между Yb-слоями осуществляется посредством Ga слоев. Каждый Ga-слой представляет собой сетку, образованную Ga-тетраэдрами, соединенными общими ребрами и вершинами. Этим расположением Yb и Ga слоев исключается кажущаяся тетрагональность исследованной структуры. Расшифрованные структуры относятся к трем типам, составляющим различные полиморфные модификации: структурный тип $\alpha\text{-EuGa}_2\text{S}_4$, промежуточный структурный тип $\beta\text{-CaGa}_2\text{Se}_4$, структурный тип $\gamma\text{-SrAl}_2\text{Se}_4$.

В [10] разработан режим и получено 10 представителей тройных халькогенидов типа $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{III}}_2\text{C}_4^{\text{VI}}$, в том числе YbGa_2S_4 . Для получения монокристаллов соединения YbGa_2S_4 применяли направленную кристаллизацию и отжиг с медленным снижением температуры (5град/ч). Параметры кристаллической структуры имели значения $a=20,112$; $b=20,082$ и $c=12,132 \text{ \AA}$. Полученные соединения подвергнуты микроструктурному, рентгенофазовому, термографическому анализам и измерению микротвердости. Детальное термографическое исследование и химический анализ соединений показали, что они являются индивидуальными фазами, обладающими характерными температурами плавления, закономерно понижающимися от галлиевых соединений к индиевым, а также от европий содержащих к иттербий содержащим.

Люминесцентные свойства кристалла YbGa_2S_4 , активированного РЗИ, изучены в работе [11]. Показано, что как при межзонном возбуждении, так и в полосе поглощения Nd^{3+} , наблюдается внутрицентровое излучение Nd^{3+} , соответствующее переходам как с уровня ${}^4F_{3/2}$, так и с более высоко расположенных уровней. Установлено, что изменение длины волны возбуждающего света приводит к изменению отношения интенсивности излучений отдельных линий, исчезновению ряда линий и появлению новых линий. Это свидетельствует о том, что в кристаллах YbGa_2S_4 излучение Nd^{3+} связано с несколько неэквивалентными центрами люминесценции. Судя по спектрам возбуждения, ионы Nd^{3+} возбуждаются при подсветке как в полосы поглощения, связанные с электронными переходами внутри $4f^{3+}$ - электронной конфигурации этих ионов, так и в область собственной поглощения кристаллов. По спектрам люминесценции определена усредненная шарковская структура ионов Nd^{3+} в кристалле YbGa_2S_4 . Таким образом, подтверждается предположение о том, что Nd^{3+} замещает Yb^{2+} , и при

этом происходит небольшое искажение тетрагональной симметрии ближайшего окружения.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗМЕРЕНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис.1 представлен спектр фотолюминесценции кристалла $\text{YbGa}_2\text{S}_4:5\%\text{Er}$ при $\lambda_{\text{воз}}=337,1\text{нм}$ в температурном интервале 78-300К. Спектр состоит из трех участков излучательных переходов.

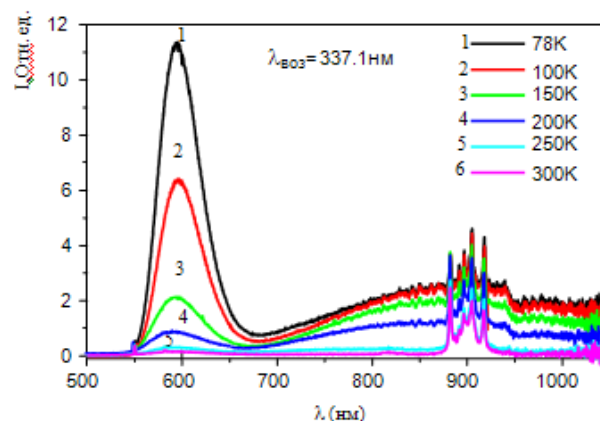


Рис.1. Спектр люминесценции кристалла $\text{YbGa}_2\text{S}_4:5\%\text{Er}^{3+}$ при разных значениях температур.

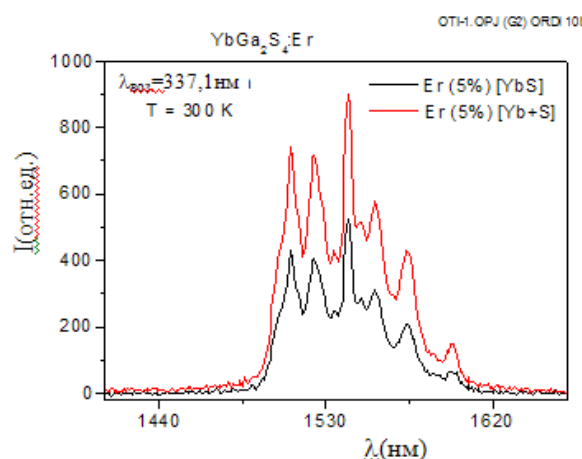


Рис.2(а). Спектр люминесценции кристалла $\text{YbGa}_2\text{S}_4:5\%\text{Er}^{3+}$ в ИК области.

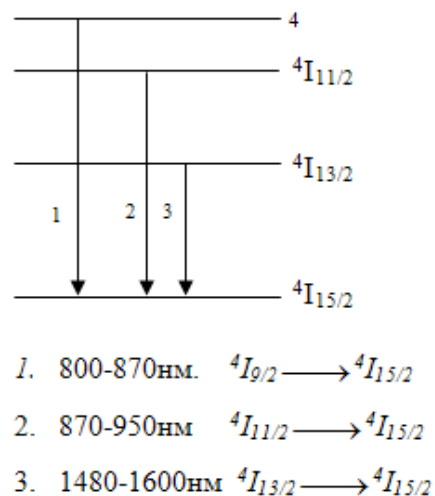


Рис.2 (б). Энергетическая диаграмма при $\lambda_{\text{воз}}=337,1\text{нм}$, $\text{YbGa}_2\text{S}_4:\text{Er}$

Первый участок в интервале длин волн 550-650 нм (связан с $f-d$ переходом иона Yb^{2+} [11,14]), второй участок в интервале 800-870 нм и третий в интервале 870-950нм. Эти узкополосные излучения связаны соответственно с переходами $^4I_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ и $^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ иона Er^{3+} [12]. В инфракрасной области (1480-1600нм) спектра (рис.2(а), 2(б)) мы наблюдаем также излучение иона Er^{3+} с переходом $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ [13].

С ростом температуры интенсивность излучения уменьшается. На рис.3(а) показана температурная зависимость для максимумов 595 и 900нм. Из температурной зависимости (рис.3(б)) интенсивности излучения определена энергия активации центров свечения, 0.09 и 0.07эВ, ответственных за излучение 595 и 900 нм, соответственно.

На рис.4 представлена кинетика излучения максимума 595нм при разных температурах. С ростом температуры время жизни (рис.5) уменьшается. При 78К кинетика излучения в интервале 0-20мкс имеет гиперболический характер с последующим переходом на экспоненциальную закономерность. Это может быть связано с двумя разными состояниями для иона Yb^{2+} [14, 15].

Изучение иона Er^{3+} при $\lambda_{max}=1560нм$ дает возможность использования кристалла $YbGa_2S_4$ в качестве активных сред для лазеров излучающих в области, 1530нм. Принцип работы оптических делителей использующих, в качестве активного материала РЗЭ, базируется на следующем. В процессе изготовления основной материал легируется редкоземельными элементами.

Их ионы создают активную среду определенных полос длин волн, соответствующих полосам поглощения легирующего материала. Примесные ионы могут быть возбуждены излучением лазерной накачки соответствующих длин волн, а затем относительно легко могут сбросить возбужденные электроны на нижний уровень в процессе релаксации. Этот процесс может не укладываться в двухуровневую модель взаимодействия, принятую ранее в качестве основной, такой процесс проходит как без излучения, так и с излучением фононов. В первом случае создаются фононы (энергия перехода вызывает колебания окружающей среды). Во втором, происходит возбуждение фотонов.

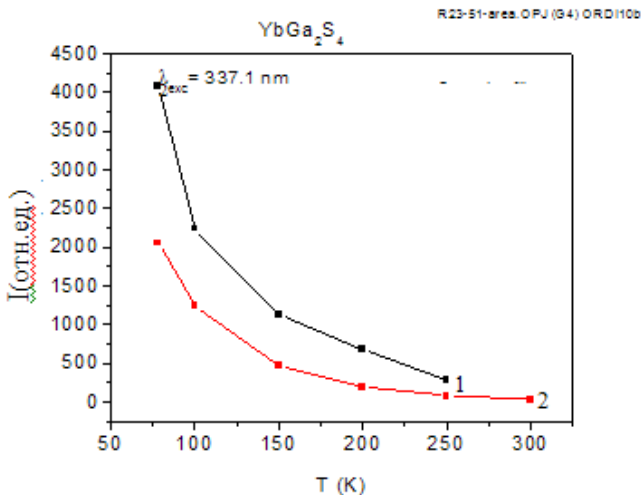


Рис 3(а). Температурная зависимость для максимумов 595нм- 1 и 900нм-2.

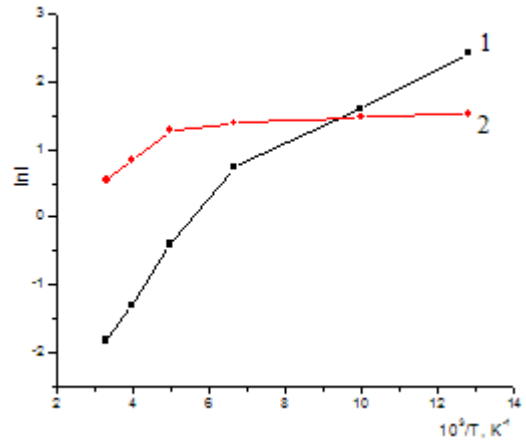


Рис. 3(б). Температурные зависимости интенсивности ФЛ для максимумов 595нм-1 и 900нм-2

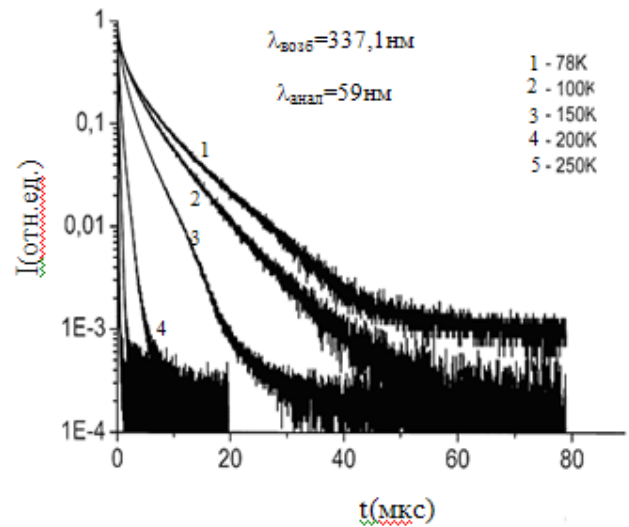


Рис.4. Временные зависимости линий излучения ионов Er^{3+} при 595 нм в кристалла $YbGa_2S_4:Er$ при разных температурах.

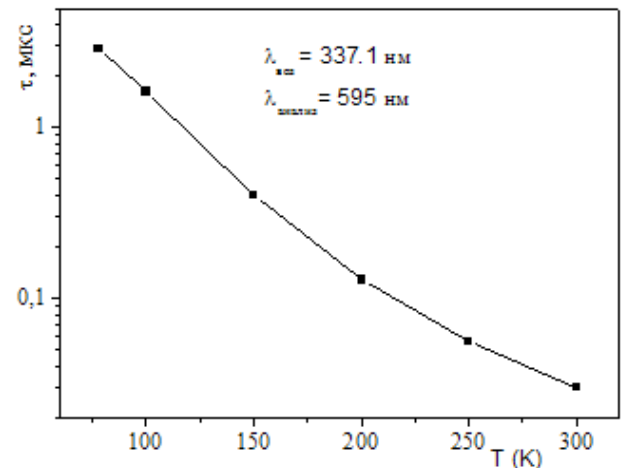


Рис 5. Зависимость времени жизни от температуры.

Причем переход с возбужденного уровня на уровень релаксации происходит через промежуточный метастабильный уровень, обусловленный верхним уровнем лазера. Таким образом, модель взаимодействия становится трехуровневой. В любом случае для

нормального взаимодействия энергия фотона в потоке сигнала должна быть равна разности энергий возбужденного уровня и энергий релаксации.

В последнее время для усиления излучения при 1550нм применяются материалы, где совместно имеются ионы иттербия (Yb) и эрбия (Er). Ионы Er имеют пики поглощения в районе длин волн 532, 660, 808, 980, 1480нм. Из этого следует, что источником накачки могут служить известные типы лазеров с длинами волн 800, 980 и 1480нм. Для 800 и 980нм соответствуют трехуровневые модели взаимодействия, а для 1480нм - двухуровневая

модель. Эти лазеры используются достаточно широко, учитывая (благодаря трехуровневому взаимодействию) очень низкий уровень шумов (порядка– 3-5 дБ). Однако лазеры на 1480нм, хотя и являются эффективными (70% от эффективности лазеров на 980нм), считаются более предпочтительными, вместе с тем реализовать достаточно низкий уровень шума (порядка 5 дБ). При использовании иона Yb в качестве компонента можно воспользоваться лазерными диодами накачки, работающими на длине волны 1053нм. Их использование позволяет получить более мощный источник накачки

-
- [1]. *А.В.Голубков, Е.В.Гончарова, В.П.Жузе, Г.М.Логинов, В.М.Сергеева* Физические свойства халькогенидов редкоземельных элементов. // Л. «Наука», 1973, 304с.
- [2]. *Е.И.Ярембаш, А.А.Елисейев* Халькогениды редкоземельных элементов. // М., Наука, 1975, 260с.
- [3]. *А.А. Коплянский, А.К. Прожевуцкий* Деформационное расщепление и возгорание спектральных линий и структура возбужденных уровней Eu^{2+} в кристаллах щелочноземельных фторидов. // Опт. и спектр. 1965, 19, с.597-610.
- [4]. *В.Е.Орановский, З.А.Трапезникова* Исследование спектров электро и фотолюминесценции фосфоридов, активированных редкоземельными элементами. // Опт. и спектроскопия, 1958, 5, с.302-306.
- [5]. *З.А.Трапезникова, В.В.Щаенко* Некоторые оптические свойства новых цинкосульфидных фосфоридов, активированных РЗЭ, // ДАН СССР. 1956, 106, с.230-232.
- [6]. *П.П.Феофилов* Спектроскопия кристаллов. // М. «Наука», 1966, 87с.
- [7]. *С.Х. Батыгов* Электронно-дырочные процессы в кристаллах активированных редкоземельными ионами. // Труды ФИАН. 1972, т.60, с.131-148.
- [8]. *А.С.Гайгерова, М.И. Гайдук, В.Ф.Золин, Н.Н.Морозов Н.П.Сощин* Термолюминесценция оксисульфида иттрия, активированного европием и другими редкими землями. // Труды Прикл. Спектроскопии, 1973, т.19, №3, с.432-436.
- [9]. *Г.Г.Гусейнов, Ф.Х.Мамедов, И.Р. Амирасланов., Х.С.Мамедов* Кристаллическая структура YbGa_2S_4 . // Ж.Кристаллография. 1983, 28, 5, с.866-869.
- [10]. *О.М.Алиев, М.А.Алиджанов, Т.Х.Курбанов, П.Г.Пустамов, С.М.Салмонов* Получение и свойства халькогенидов и халькогаллатов Eu и Yb. // Неорганические материалы. 1976, т.12, №2, с.1944-1947.
- [11]. *Г.К. Асланов, Ч.М.Брискина, В.Ф.Золин, В.М.Маркушев, Г.М.Нуфтиев, О.Б.Тагиев* Спектрально- люминесцентные исследования двойных халькогенидов галлия и Р.З.Э. с неодимом. // Неорганические материалы. 1986, т.22, 10, с.1630-1634.
- [12]. *C.Barthou, P.Benalloul, B.G.Tagiev, O.B.Tagiev, et.al.* Energy transfers between Eu^{2+} and Er^{3+} in EuGa_2S_4 : Er. // J. of Physics: Condensed matter. 2004, 16, p.8075-8084.
- [13]. *A.N.Georgobiani, A.N.Gruzintsev, P.Benallol et.al.* Infrared Luminescence of Er^{3+} in Calcium thiogallate. // J. of the Electrochemical Society. 2001, 148(11), H167-H170.
- [14]. *S.Lizzo, E.P.Klin, N.Nagelvoort et al.* On the quenching of the Yb^{2+} Luminescence in different host lattices. // Journ of physics and chemistry of solids 1997, 58, 6, p.963-968.
- [15]. *S.Lizzo, A.Meijerink, G.Blasse* Luminescence of divalent ytterbium in alkaline earth sulphates. // J. of Luminescence. 1994, 59, 3, p.185-194