

ПОЛУПРОВОДНИКОВЫЕ КРИСТАЛЛЫ И СТЕКОЛ С РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫМИ АКТИВАТОРАМИ

А.А МАМЕДОВ

Институт Физики им. академика Г.М. Абдуллаева

НАН Азербайджана

AZ-1143 Баку, пр. Г. Джавида 33

İşdə aktivləşdirilmiş kristal və şüşələrin spektroskopik xassələrinin tədqiqinə həsr olunmuş nəzəri və eksperimental işlərin xülasəsi verilmişdir. Göstərilmişdir ki, yarımkeçirici materialların nadir torpaq elementləri ilə aktivləşdirilməsi yeni sinif lazer mühitlərinin yaradılmasına gətirib çıxara bilən imkanlar yaradır.

В работе проводится обзор работ, в которых исследованы спектрально-люминесцентные свойства полупроводников, активированных редкоземельными элементами. Показано, что внедрение редкоземельных ионов в полупроводниковые материалы открывает возможности создания нового класса активных сред лазеров.

In the given paper the review of works in which the spectral-luminescence semiconductor properties activated by rare-earth elements, is carried out. It is shown that the embedding of rare-earth elements into semiconductor materials opens the possibility formation of new class of active medium lasers.

Первый оптический квантовый генератор, как известно, был создан в 1960 году с использованием диэлектрического монокристалла рубина – кристаллической окиси алюминия, активированной трехвалентными ионами хрома. В дальнейшем появились газовые и полупроводниковые лазеры, генераторы на основе органических красителей, примесные ионные диэлектрические кристаллы и стекла. Последние продолжали занимать одно из ведущих мест в ряду перспективных лазерных активных сред. К настоящему времени число диэлектрических матриц – основ, используемых для активирования генерирующими ионами, превысило 200 наименований. Несмотря на значительный прогресс, достигнутый в последние годы, резервы дальнейшего развития в ключевых направлениях физики лазерных диэлектрических кристаллов почти были исчерпаны. Однако использование вместо диэлектрических матриц полупроводниковых открывала новый класс активных элементов лазеров. Существуют широкозонные полупроводниковые материалы, активированные редкоземельными ионами, которые при накачке в полосу поглощения редкоземельного иона ($P3^{3+}$) могут конкурировать с наиболее распространенными диэлектрическими лазерными материалами. К таким полупроводниковым материалам относится $La_2O_2S - Nd^{3+}$. В работе [1] обнаружено, что сечение лазерного перехода Nd^{3+} в La_2O_2S значительно больше, чем в $Y_3Al_5O_{12}$. Получено низкое пороговое значение генерации Nd^{3+} в La_2O_2S . Эксперименты, приведенные в работе [1], показали, что с улучшением качества полупроводников $La_2O_2S - Nd^{3+}$, можно получить генерацию на ионах Nd^{3+} с параметрами, лучшими, чем в кристалле $Y_3Al_5O_{12}$.

В работе [2] предположены две новые возможности возбуждения генерации на ионах редкоземельных элементов в полупроводниках. Речь идет об оптическом возбуждении полупроводника на переходе зона-зона с последующей передачей энергии электронного

возбуждения активной примеси и об ударном возбуждении примесных центров носителями тока в электрическом поле. Выяснение возможности реализации новых способов возбуждения требует предварительного исследования спектрально-люминесцентных свойств редкоземельных ионов в полупроводниковых материалах. Следует отметить, что в большинстве известных в настоящее время легированных редкоземельными ионами полупроводниках допускают введение рабочей примеси в количестве, слишком малом как для использования в качестве активных элементов лазеров, так и для детального изучения спектрально-люминесцентных свойств [3].

Для выяснения механизма передачи энергии от зоны к ионам $P3^{3+}$, в работах [4,5,6,7] изучены спектрально-люминесцентные свойства ZnS , $ZnS - P3^{3+}$ и $ZnS_x \cdot CdS_{1-x} - P3^{3+}$. В работе [7] обнаружено, что при возбуждении фосфоров $ZnS - Nd$, $ZnS - Pr$, $ZnS - Sm$, $ZnS - Dy$ и $ZnS - Er$ светом с длиной волны от 250 до 320 нм наблюдалось свечение $P3^{3+}$ ионов с постоянным квантовым выходом. Максимальная интенсивность люминесценции наблюдалась при длине волны возбуждающего света 333 нм, одинаковой для различных $P3^{3+}$ ионов. Из этих экспериментальных фактов был сделан вывод о том, что в соединении ZnS имеются так называемые “голубые” центры, которые могут поглощать свет в области длин волн 320-340 нм и передавать поглощенную энергию $P3^{3+}$ ионам.

В работе [6] показано, что возбуждение активаторных центров может происходить как путем непосредственной передачи энергии от “голубых” центров к активаторным, если оба центра структурно связаны и находятся близко друг от друга, так и при “накачке” в фундаментальные полосы поглощения основы, если “голубые” и активаторные центры располагаются в решетке ZnS независимым образом. Квантовый выход свечения $P3^{3+}$

при возбуждении “голубых” центров оказался больше чем при возбуждении решетки сульфида цинка. Это указывает на то, что “голубые” и активаторные центры находятся в непосредственной близости. С другой стороны, маловероятно, что активаторы разной валентности могут располагаться рядом с одним и тем же дефектом, то есть с “голубым” центром в решетке ZnS .

Показано, что если бы “голубой” и $P3^{3+}$ центр представляли собой единое образование, то их яркость при изменении интенсивности возбуждающего света должна была бы меняться по одному и тому же закону. В кристалле $ZnS - Sm(Cl)$ наблюдалось изменение отношения интенсивностей голубого свечения к оранжево-красному в зависимости от интенсивности возбуждающего света и тем самым доказано, что “голубые” и “самариевые” центры не представляют единого образования. Предполагается, что передача энергии от “голубых” центров к “самариевым” происходит следующим образом: “голубые” центры поглощают свет 332-342 нм и при этом ионизируются. Электроны из заполненной зоны могут забрасываться на свободные основные уровни “голубых” центров, и после этого в заполненной зоне образуются дырки, которые могут мигрировать по кристаллу. При подходе таких дырок к “самариевым” центрам происходит ионизация последних. Таким образом, предположение об изолированности активатора Sm^{3+} от решетки отпадает, и первоначальное преимущественное поглощение энергии возбуждения центрами голубого свечения связано с большим числом этих центров или с большим поперечным сечением поглощения, что и вызывает их успешную конкуренцию с центрами $P3^{3+}$ ионов, которые являются лишь промежуточным, усложняющим звеном обычного рекомбинационного электронно-дырочного процесса. Чтобы обосновать это предположение, в работе [5] исследовалось свечение Sm^{3+} в ZnS при разных концентрациях “голубых” центров. Обнаружено, что количество “голубых” центров зависит от времени прокалики, и у образцов ZnS , полученных более длительной прокаликой, голубое свечение практически отсутствует. С уменьшением концентрации “голубых” центров наблюдалось сильное свечение Sm^{3+} в ZnS , которое доказывает правильность вышеуказанного предположения. Что касается ультрафиолетового свечения неактивированного ZnS , то оно остается очень сильным и в присутствии самария: по интенсивности ультрафиолетовое свечение превосходит излучение Sm^{3+} .

В работе [4], с целью изучения механизмов передачи энергии, исследована люминесценция $ZnS_x \cdot CdS_{1-x} - P3^{3+}$ фосфоров, в которых ширина запрещенной зоны плавно уменьшается с увеличением содержания CdS . В качестве активаторов использовались Tu^{3+} и Ho^{3+} . Предполагалось, что влияние ширины запрещенной зоны на выход свечения $P3^{3+}$ должно быть разным при резонансном и

электронно-дырочном механизме возбуждения $P3^{3+}$.

При резонансном возбуждении $P3^{3+}$, поскольку уровни энергии, связанные с собственным “самоактивированным” и “краевым” излучениями решетки, имеют сдвиг, близкий к общему изменению ширины запрещенной зоны, условие резонанса со стабильными $P3^{3+}$ должно сильно изменяться. Это будет приводит к значительному уменьшению квантового выхода при уменьшении ширины запрещенной зоны и при понижении температуры. Наоборот, при электронно-дырочном механизме возбуждения, уменьшение ширины запрещенной зоны приводит к увеличению вероятности термического высвобождения локализованных носителей. Обнаружено, что в фосфорах, активированных Tu^{3+} , при возбуждении светом с длиной волны $\lambda = 313$ нм, соответствующей переходу зона-зона, в широком диапазоне концентраций CdS при низкой температуре квантовый выход свечения оказался большим и почти не изменялся. На основании этого экспериментального факта был сделан вывод о том, что ионы Tu^{3+} возбуждаются с помощью электронно-дырочного механизма. В противном случае, сдвиг спектра краевого излучения и других самоактивированных полос существенно уменьшил бы эффективность свечения Tu^{3+} . Интенсивность Tu^{3+} при возбуждении $ZnS - Tu^{3+}$ светом с длиной волны 365 нм при 295 К была ниже почти на два порядка, чем при возбуждении в решетку, что обуславливалось слабым поглощением иона Tu^{3+} по сравнению с поглощением дефектами и примесями. При 77 К квантовый выход люминесценции Tu^{3+} был ниже, чем при 295 К. На основании этих экспериментальных фактов авторы [4] считали, что вероятность переноса энергии от уровней, связанных с дефектами и примесями, к ионам Tu^{3+} мала, и что повышение температуры несколько увеличивает скорость переноса за счет термического опустошения указанных уровней. При введении CdS увеличивалась эффективность возбуждения светом с $\lambda = 365$ нм. Приведенные данные свидетельствуют о том, что основная часть излучения $ZnS_x \cdot CdS_{1-x} - Tu^{3+}$ фосфоров происходит по электронно-дырочной схеме. В работе [4] также исследовались фосфоры $ZnS_x \cdot CdS_{1-x} - Ho^{3+}$, при этом подтвердилось наличие эффективной резонансной передачи энергии от центров краевого излучения к $P3^{3+}$ активатору в этих фосфорах.

В работе [8] исследованы фото и электролюминесценции $ZnS - Nd^{3+}$, $ZnS - Tm^{3+}$ и $ZnS - Dy^{3+}$ в зависимости от условий изготовления образцов. Фотолюминесценция ионов $P3^{3+}$ в ZnS возбуждалась методом сенсбилизации. Энергия поглощаемая ZnS решеткой или дефектами передавалась к $P3^{3+}$ ионам. В качестве источника

возбуждения использовали ультрафиолетовые линии ртутной лампы. Из-за несоответствия заряда и ионного радиуса Zn^{2+} и $P3^{3+}$, при легировании ZnS с $P3^{3+}$ образуются разнообразные дефекты. Установлено что, при избытке серы $P3^{3+}$ ионы связываются с дефектами, образуя $P3^{3+}$ дефект комплексов. Образование комплексов доказано с проявлением новых линий в спектрах излучении. Без применения селективного лазерного возбуждения, без проведения серьёзной идентификации, только по количеству линий определены четыре типа центров Nd и Tm в кристалле ZnS . Обнаружили что, в спектрах поглощения и люминесценции снятые при 4,2К ряд линий не совпадают. На основе этого, авторы статьи [8] сделали вывод о том что, большинство ионов Nd^{3+} оптически не активны. Было установлено что, присутствие оптически неактивных центров ионов Nd^{3+} связано со свойством дефектов, образующихся с Nd^{3+} комплексами.

Предположено три механизма образования оптически не активных ионов Nd^{3+} . По первому механизму уровни соответствующими $P3^{3+}$ дефект комплексам в запрещенной зоне находятся выше, чем демаркационный уровень и поэтому эти уровни ведут себя не как рекомбинационные, а как уровни прилипания. По второму механизму предполагали что, вероятность безызлучательного или излучательного распада уровня соответствующего дефектам больше чем вероятность переноса возбуждения от дефекта к ионам Nd^{3+} . По третьему механизму предполагали что, сечение захвата электронов или дырок уровня соответствующих дефектов мало, по сравнению с другими рекомбинационными центрами.

В работе [9] сообщается о наблюдении электролюминесценции ионов Nd^{3+} в плёнках $ZnS : Cu : Nd : Cl$. На стеклянную подложку при температуре $500^{\circ}C$ в муфельной печи наносили проводящий слой с нагреванием раствора $SnCl_4$ на спирту. Прозрачность и сопротивление подложки были соответственно 70-90% и меньше 1 на единицу площади. Плёнки $ZnS : Cu : Nd : Cl$ готовили одновременно испарением порошка $ZnS : CuCl$ и металлического неодима при давлении $2 \times 10^{-3} Pa$. Рентгеновские анализы показали что, структура поликристаллической плёнки в основном кубическая. Присутствующая в малом количестве гексагональная структура не превышало 20%. Толщина плёнки была $\sim 1,5$ мкм. В качестве второго контакта были использованы нанесённые над плёнкой алюминиевый слой. Наблюдение в спектрах люминесценции 16 линий соответствующих переходам ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ при 4,2 К свидетельствовало о существовании не меньше четырёх центров Nd^{3+} . Известно что ионы Nd^{3+} в плёнке ZnS замещают ионы Zn^{2+} с участием заряда Cu^{1+} , а также междузлии с участием заряда Cl^{-} . Остальные центры были связаны присутствием гексагональной структуры в плёнке. При

приложении напряжения 14,5V наблюдали электролюминесценцию плёнки $ZnS : Cu : Nd : Cl$ с выходной мощностью $\sim 5 \times 10^5 \frac{W}{cm^3}$ [10] при низких температурах. Установили что, условия инверсии населённости

$$\frac{N_2 \tau_2 \exp(-E_2 / e\sqrt{V})}{N_1 \tau_1 \exp(-E_1 / e\sqrt{V})} > 1 \quad (1),$$

или

$$\exp\left(-\frac{E_2 - E_1}{e\sqrt{V}}\right) > \frac{N_1 \tau_1}{N_2 \tau_2} \quad (2)$$

хорошо выполняется для уровней ${}^4F_{3/2}$ и ${}^4I_{11/2}$ ионов Nd^{3+} при низких температурах и при больших напряжениях внешнего электрического поля. В формулах (1) и (2) E_2, τ_2, N_2 - энергия, время жизни и населенности верхнего лазерного уровня ${}^4F_{3/2}$, E_2, τ_2, N_2 - соответствующих параметрам нижнего лазерного уровня ${}^4I_{11/2}$, V - приложенное напряжение внешнего электрического поля.

Известно, что одним из требований, предъявляемых к лазерным материалам, является возможность введения активных примесных центров в достаточно высоких концентрациях. С этой точки зрения $ZnS - P3^{3+}$ не представляет, по-видимому, интереса, поскольку, по литературным данным, ввести в $ZnS - P3^{3+}$ ионы в достаточно высоких концентрациях невозможно. В работе [3] установлено, что легирование халькогенидов $P3^{3+}$ элементами зависит от применения подходящей технологии изготовления, от размеров $P3^{3+}$ ионов и основного катиона матрицы, а также физико-химических свойств соединений. В частности для совершенствования технологии получения $CdS - P3^{3+}$, легирование проводили тремя способами. По первому способу CdS расплавляли в присутствии R_2S_3 , по второму соединение синтезировали с использованием CdS и R_2S_3 как химические компоненты, по третьему CdS нагревали в парах $P3$ элемента. Первый и третий способ легирования оказались неэффективными. Так - как одновременно с CdS образовывались CdR_2S_3 и R_2S_3 . Только по второму способу удалось легировать CdS в малом количестве. На основе этих экспериментов, сделан вывод о том, что, для легирования кристаллов вместо тугоплавкого $P3$ металла следует использовать его сульфиды. Установлено что, у большинства халькогенидов со структурой алмаза и вюрцита, совпадение размеров $P3^{3+}$ ионов и основного катиона решетки не достаточны для легирования и, кроме этого должны совпадать число ковалентных узлов связи. Известно что, координационное число $P3^{3+}$ ионов в их халькогенидах не меньше шести и на основе этого,

сделан вывод о том что, соединение со структурой алмаза и вюрцита, где катионы находятся в тетраэдрическом окружении, невозможно легировать с элементами PZ . Определены структурно подходящие бинарные соединения In_2S_3 для эффективного легирования редкоземельными элементами от Dy до Lu . Эффективное легирование обусловлено совпадением координационного числа в In_2S_3 , которое равно 6 с координационными числами Dy и Lu в Dy_2S_3 и Lu_2S_3 . Благодаря участию бинарного соединения In_2S_3 при образовании тройных соединений $CdIn_2S_4$ и $ZnIn_2S_4$, они эффективно легируются с редкоземельными элементами от Dy до Lu .

В работах [11,12] найдены положения штарковских подуровней ряда уровней Er^{3+} и Yb^{3+} в $CdIn_2S_4$. В работе [13] исследованы процессы возбуждения излучения Er^{3+} в тройных соединениях $CdIn_2S_4$ и $ZnIn_2S_4$. Обнаружено широкополосное излучение в нелегированных полупроводниках. Максимуму широкополосного излучения соответствует энергия $CdIn_2S_4 - 1,7eV$, $CdInGaS_4 - 2,0eV$ и $ZnIn_2S_4 - 2,1eV$. Показано, что в указанные кристаллы можно ввести Er^{3+} и Yb^{3+} в количестве, превышающем 10%. При стоковом возбуждались только те уровни Er^{3+} , которые были близки к положению максимума широкополосного излучения; например, уровни $^4I_{9/2}$ и $^4I_{11/2}$ в $CdIn_2S_4$ с энергией 12000 см^{-1} и 10200 см^{-1} хорошо возбуждались в полосах собственного поглощения основы, максимум широкополосного излучения которой находился около 13700 см^{-1} . Было показано, что спектры возбуждения свечения PZ^{3+} ионов и широкополосного излучения вблизи края собственного поглощения идентичны. Изучались временные зависимости интенсивности излучения Er^{3+} на переходах $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$, $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$, $^4I_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$. В начале распада наблюдалось разгорание люминесценции с длительностью около 1 мксек, т. е. порядка времени жизни широкополосного излучения. Авторы полагали, что если нижележащие уровни возбуждаются при распаде верхнего уровня, то время разгорания будет равно времени верхнего возбужденного уровня. Используя это, а также учитывая, что разгорание свечения составляет ~1 мксек, авторы [13] сделали вывод о том, что указанные нижележащие уровни возбуждаются только широкополосным излучением матрицы. Такое утверждение неоднозначно, поскольку вышележащие уровни также могут медленно подпитывать нижележащие уровни, не изменяя времени разгорания, а только замедляя время распада нижнего уровня.

Из результатов работы [13] видно, что при стоковом

возбуждении PZ^{3+} ионов их кинетика распада может быть весьма сложной вследствие влияния оптических свойств полупроводниковой матрицы.

В работе [2] показано, что ионы неодима входят в $\alpha - Cd_2S_3$ изоморфно и могут быть введены в $\alpha - Cd_2S_3$ и в другие полупроводниковые кристаллы $A_2^{III}B_3^{VI}$ в достаточно высоких концентрациях. При этом наблюдается интенсивная люминесценция Nd^{3+} . Показано, что в таком типе полупроводников, легированных PZ^{3+} ионами, вышеуказанные два механизма возбуждения могут быть эффективными.

В работе [14] сообщается о результатах исследования полупроводниковых кристаллов $\alpha - Cd_2S_3$, $\beta - La_2S_3$ и $\delta - Y_2S_3$ легированных Nd^{3+} . Сильная люминесценция Nd^{3+} на переходах $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$; $^4I_{11/2}$; $^4I_{13/2}$ наблюдалась во всех трех материалах при непосредственной накачке. Время жизни метастабильного уровня $^4F_{3/2}Nd^{3+}$ составило 45 мксек для α -фазы, 60 мксек для β -фазы и 65 мксек для δ -фазы. Ширины запрещенных зон для прямых (непрямых) переходов составляют: $1,65(0,94)eV$, $2,58(1,38)eV$ и $2,53(1,63)eV$ для α , β и δ -типов, соответственно. При возбуждении полосы фундаментального поглощения $\alpha - Gd_2S_3 - Nd^{3+}$ не наблюдалась люминесценция Nd^{3+} . Эффективность передачи энергии от зоны к ионам Nd^{3+} при возбуждении зона-зона оказалась равной 0,02 и 0,01 для $\beta - La_2S_3 - Nd^{3+}$ и $\delta - Y_2S_3 - Nd^{3+}$, соответственно. Однако, в двукратно активированном материале $\beta - La_2S_3 - Nd^{3+} - Ce^{3+}$ эффективность переноса от зоны к Nd^{3+} при возбуждении зона-зона составляла 30% [15]. При этом эффективность переноса энергии от Ce^{3+} к Nd^{3+} оказалась равной 70%. Наблюдалась интенсивная красная люминесценция Ce^{3+} в $\beta - La_2S_3$ на переходе между оболочками $5d \rightarrow 4f$, время жизни люминесценции составило 35 нсек.

Спектрально-люминесцентные свойства Nd^{3+} в γ -модификации полуторного сульфида La_2S_3 исследованы в работе [16]. Построены схемы штарковских расщеплений уровней $^4F_{3/2}$, $^4I_{9/2}$, $^4I_{11/2}$, измерено поперечное сечение основного канала излучения $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$ ионов Nd^{3+} . По мнению авторов [16], при достаточно высоком оптическом совершенстве кристаллов $\gamma - La_2S_3 - Nd^{3+}$ можно достичь у них порога возбуждения стимулированного излучения с использованием обычных методов оптической накачки. Люминесценция ионов Nd^{3+} при возбуждении зона-

зона привело к отрицательному результату. При возбуждении в полосу ${}^4G_{7/2} + {}^2G_{9/2} + {}^2K_{13/2}$ время жизни ${}^4F_{3/2}$ в одном и том же образце получилось больше, чем при возбуждении в полосу поглощения ${}^4G_{5/2} + {}^2G_{7/2}$.

Наблюдалось температурное тушение люминесценции для кристаллов с малым содержанием ионов Nd^{3+} при возбуждении в полосу поглощения ${}^4G_{7/2} + {}^2G_{9/2} + {}^2K_{13/2}$. Эти аномалии, по мнению авторов, были связаны с изменением эффективного заряда анионов (кристаллического поля на ионах Nd^{3+}) возбужденными носителями, а также с обменом энергией возбуждения между квазицентром активатора и электронно-дырочными образованиями.

В работе [17] были исследованы катодолуминесценция ионов церия в $SrGa_2S_4$, с целью использования в электроннолучевых трубках в качестве экранов. Были определены излучательная эффективность и время затухания излучения.

В Институте физики НАН Азербайджанской республики под руководством член – корреспондента НАН Азербайджанской республики, профессором Тагиевым Б.Г. исследованы полупроводниковые материалы, активированные различными редкоземельными элементами [18,19,20,21,22].

Люминесценция кристаллов $Ca_4Ga_2S_7$ активированных ионами Nd^{3+} , Ce^{3+} , Pr^{3+} и Tb^{3+} исследована в работе [22] при температурах 77 и 300 К. Показано что, полоса излучения наблюдаемая при 543 нм, соответствует $G_{7/2} \rightarrow I_{9/2}$ переходам неодима. Наблюдены безызлучательный перенос энергии от ионов Ce^{3+} , Pr^{3+} и Tb^{3+} к ионам Nd^{3+} .

В работе [21] исследована температурная зависимость люминесценции ионов Ce и Pr в титгаллатах кальция. Установлено что, полосы, наблюдаемые 466 и 516 нм соответствуют излучательным переходам от $5d$ состояний к ${}^2F_{5/2}$ и ${}^2F_{7/2}$ состояния иона Ce^{3+} .

Термолюминесценция кристаллов $EuGa_2S_4$ и $EuGa_2S_4 - Er$ исследовалась в работе [18]. Установлено что, введение редкоземельного элемента Er в кристаллы $EuGa_2S_4$ приводит к усовершенствованию структуры кристаллов. Об этом свидетельствует уменьшение числа высокотемпературных пиков в спектрах термолюминесценции легированных Er кристаллов $EuGa_2S_4$.

В работе [19] исследован люминесценция поликристаллов $EuGa_2S_4 - Er^{3+}$ при возбуждении светом на длинах волн 337,1 и 976 нм в интервале температур 78-500К. При возбуждении поликристаллов светом на длине волны 337,1нм наблюдалось широкая полоса соответствующая Eu^{2+} ионам, а также узкие

линии иона Er^{3+} . Эти линии наблюдались при возбуждении поликристалла светом на длине волны 976 нм. Обнаружено перенос энергии от иона Eu^{2+} к иону Er^{3+} и наоборот.

Спектры комбинационного рассеяния поликристаллов $M^{II}Ga_2(S, Se)_4$ (где $M^{II} = Pb, Sr, Eu, Yb, Ca$) были исследованы в работе [20]. Обнаружено что, влияние атомных масс M^{II} на колебательные спектры незначительно и на частоты колебаний в основном влияет размеры M^{II} катионов. Замена S атомов на тяжелые Se атомы привело к смещению спектров комбинационного рассеяния в сторону низких частот. Установлено, что для идентификации спектров комбинационного рассеяния молекулярный модель более подходящая, чем анализ по фактор группе.

Спектрально – люминесцентные свойства ионов Er^{3+} в кристаллах $CaGa_2S_4$ были изучены в работах [23,24,25,26]. В спектрах люминесценции были наблюдаемы пять интенсивные пики. Время жизни ${}^4G_{11/2}$ и ${}^2H_{9/2}$ составляли 3,4 и 38 мкс соответственно.

В работе [27] сообщается о получении лазерной генерации в кристаллах $CaGa_2S_4 - Dy^{3+}$ на длинах волн 2,43 и 4,31мкм. Кристаллы с длиной 1,5 см были выращены в двухзонных печах методом горизонтального охлаждения. Для компенсации заряда вместо ионов Dy^{3+} вводили ионы Na^+ . Для накачки генерации использованы линии YAG- Nd^{3+} лазера находящиеся на длинах волн 1319 нм и 1138 нм. Длина конфокальных резонаторов составляло 20 см. Генерация на длине волны 2,43 мкм исследована в четырёх конфокальных резонаторах с коэффициентами пропускания 0,36%, 0,58%, 1,65% и 7,7%. Порог разрушения составил 15дж/см². Поглощаемая энергия вычислялась по формуле

$$E_{noz} = E_{nao} (1 - R_F)(1 - e^{-\alpha \ell})(1 - R_F e^{-\alpha \ell})^{-1} \quad (3)$$

где E_{nao} - энергия лазерного луча падающего на образец, R_F - коэффициент Френелевского отражения, α -коэффициент поглощение на длине волны накачки, ℓ -длина образца. Порог вычислен по хорошо известной формуле

$$E_{noz}^{nop} = \frac{\pi(w_p^2 + w_e^2)}{4\sigma_{из}\eta_s} \frac{hc(L+T)}{\lambda_p} \quad (4)$$

где w_p -минимальный радиус пятна луча накачки на образце, w_e -размер пятна в перетяжке пучка, $\sigma_{из}$ - сечение излучения, η_s -эффективность накачки верхнего лазерного уровня, L -потери в резонаторе, T - суммарное пропускание резонатора, λ_p -длина волны

накачки. Коэффициенты полезного действия (КПД) вычислен по формуле

$$\eta = \eta_s \eta_B \frac{\lambda_p T}{\lambda_e (L + T)} \quad (5)$$

где η_B – эффективность перекрытия лучей генерации и накачки. Несмотря на то что, вычисленные КПД оказались больше чем на порядок измеренных, пороги вычисленные и измеренные совпали. Причины не совпадений КПД не проанализированы. Для получения генерации на длине волны 4,3 мкм образованы три конфокальных резонатора с пропусканиями 1,68%, 3,39% и 6,09%. Резонаторы очищены сухим азотом для исключения поглощения лазерного излучения с CO_2 молекулами. Пассивные потери были меньше чем на длине волны 2,43 мкм и обусловлены уменьшением Релеевского рассеяния света. Известно что, интенсивность Релеевского света обратно пропорциональна четвертой степени длины волны.

В последнее время большой интерес представляют сульфидные и окисульфидные стекла. Эти стекла имеют более коротковолновый спектр собственных колебаний и более узкую ширину запрещенной зоны по сравнению со спектром и шириной зоны оксидного стекла. Относительно малая ширина запрещенной зоны может способствовать созданию на основе этих стекол лазеров, которые будут работать при оптической накачке в полосы фундаментального поглощения основы или при ударном возбуждении.

В работе [28] показано, что сила осцилляторов Ho^{3+} в сульфидных стеклах больше, чем в оксидных. Это обусловлено большим вкладом ковалентной составляющей связи Ho^{3+} в сульфидном стекле. Большая вероятность излучательных переходов в сульфидных стеклах также объясняется очень сильной ковалентной связью PZ^{3+} в сульфидном стекле, вследствие чего увеличивается смешивание с уровнями других конфигураций.

В работе [29] исследованы спектрально-люминесцентные свойства окисульфидного и сульфидного стекол, активированных Nd^{3+} . Показано, что сила осцилляторов и эффективное сечение лазерного перехода Nd^{3+} в окисульфидном стекле оказались приблизительно такими же, как и в фосфатном стекле, и меньше, чем в сульфидном стекле.

В работе [30] представлены результаты исследования спектров фотолюминесценции, ее возбуждения и краевого пропускания стекол на основе халькогенидов лантана. Замена серы на селен или теллур в стеклах $\text{La}_2\text{S}_3 \cdot 2\text{Ga}_2\text{O}_3$ приводит к длинноволновым сдвигам спектров краевого пропускания и возбуждения фотолюминесценции, обусловленным уменьшением ширины запрещенной зоны (E_g).

Уменьшение E_g , увеличение межатомных расстояний и диэлектрической проницаемости приводит к изменению энергетического положения уровней центров излучательной рекомбинации типа

$[(V_{La})_2^0 - D^0]^0$, в результате чего наблюдаются трансформация красных полос излучения ($\lambda_{\text{max}} = 0.68 - 0.73 \text{ мкм}$) и ИК-центры с $\lambda_{\text{max}} = 0.8 - 0.85 \text{ мкм}$. Энергетические параметры уровней изолированной вакансии лантана (V_{La}) не зависят от состава халькогена.

На основании результатов, полученных в данной работе, предположено, что стекла $\text{La}_2(\text{S}_{0.5}\text{Se}_{0.5})_3 \cdot 2\text{Ga}_2\text{O}_3$, $\text{La}_2(\text{S}_{0.7}\text{Te}_{0.3})_3 \cdot 2\text{Ga}_2\text{O}_3$ могут быть отнесены к перспективным лазерным матрицам при их легировании ионами Nd^{3+} . Данное предположение основано на следующих фактах.

Максимальная интенсивность спектров фотолюминесценции стекол с переменным составом халькогенида приходится на спектральный диапазон $\lambda = 0.7 - 0.9 \text{ мкм}$ (К-и ИК-полосы излучения).

В этом спектральном диапазоне ионы Nd^{3+} имеют серию полос внутрицентрового поглощения (переходы $^4I_{9/2} \rightarrow ^4F_{9/2}, ^4F_{7/2}, ^4F_{5/2}; ^4I_{11/2} \rightarrow ^4F_{5/2}$) и, следовательно, могут перепоглощать энергию фотонов излучаемых стеклянной матрицей при ее возбуждении квантами энергии $h\nu \geq E_g$.

Следует отметить что, вышеуказанные факты являются недостаточными, чтобы отнести исследованные стекла к перспективным лазерным материалам. Дело в том что, квантовый выход излучения Nd^{3+} зависит от квантового выхода люминесценции матрицы, а также от эффективности переноса. К сожалению, эти параметры в данной статье не определены.

В работе [31], проведены комплексные исследование спектров фотолюминесценции (спектров возбуждения и спектров оптического пропускания в стеклах состава $\text{La}_2\text{S}_3 \cdot 2\text{Ga}_2\text{O}_3$ и $(\text{La}_{0.97}\text{Nd}_{0.09})_2\text{S}_3 \cdot 2\text{Ga}_2\text{O}_3$). Предположено, что при возбуждении зона-зона поглощаемая энергия передается к ионам Nd^{3+} через центр-сенситизатор с уровнем $E_C - 2,0 \text{ эВ}$.

Таким образом, анализируя результаты исследования спектрально-люминесцентных и генерационных характеристик иона PZ^{3+} в полупроводниковых кристаллах и стеклах можно сделать следующие выводы:

1. Внедрение PZ^{3+} в полупроводниковые материалы в достаточно высоких концентрациях в большинстве случаев затруднено, вследствие чего проводившиеся до сих пор исследования спектрально-люминесцентных свойств легированных полупроводников носили, в основном, качественный характер, вне связи с возможностью или невозможностью применения этих материалов в качестве активных элементов твердотельных лазеров. Исключение составляют кристаллы La_2X_3 , $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$, $\text{M}^{\text{II}}\text{Ga}_2(\text{S}, \text{Se})_4$ (где $\text{M}^{\text{II}} = \text{Pb}, \text{Sr}, \text{Eu}, \text{Yb}, \text{Ca}$), сульфидные и

оксисульфидные стекла.

2. В полупроводниковых материалах существует возможность оптического возбуждения матрицы светом, соответствующим фундаментальному поглощению, с последующей передачей энергии активной примеси или ударное возбуждение примесных центров свободными носителями, ускоренными приложенным электрическим полем.

Следует отметить, что выбор из семейства полупроводниковых материалов сульфидов, оксисульфидов редкоземельных элементов, а также стекол на основе этих соединений не случаен. Во первых - эти кристаллы и стекла технологически получаются достаточно хорошего качества, во вторых - их структура позволяет осуществлять даже стопроцентное замещение катиона основы редкоземельными ионами. Для определения перспективности этих материалов в качестве лазерных сред, проведены спектроскопических исследований матрицы, спектрально-люминесцентных свойств ионов редкоземельных элементов, а также изучение влияния полупроводниковых свойств матрицы на спектрально-люминесцентные свойства PZ^{3+} иона [32-66].

В работах [37-39, 54] исследован колебательные спектры сульфидов редкоземельных металлов составов $\gamma-La_2S_3$ и La_2O_2S , влияние полупроводниковых свойств основы на кинетику затухания люминесценции $^4F_{3/2}$ уровня неодима в кристаллах $\gamma-La_2S_3$, сульфидных, оксосульфидных и сульфидооксидных стеклах.

В работе [50] в рамках четырехуровневого приближения проанализированы временные эволюции населенности возбужденных состояний неодима. Населенности состояний определяются из решения следующих кинетических уравнений

$$\dot{N}_i = \sum_j (N_j P_{ji} - N_i P_{ij}), \quad (6)$$

где i, j – номера мультиплетов ($i, j = 1, 2, 3, 4$), $N_1(0) = N_2(0) = N_3(0) = 0$, $N_4(0) = N_{40}$ и

$$P_{ij} = A_i \beta_{ij} + W_{ij}. \quad (7)$$

Здесь: $A_i \beta_{ij}$ и W_{ij} - скорости, характеризующие изменения N_i вследствие спонтанных и безызлучательных оптических переходов, β_{ij} - коэффициент ветвления для излучательных переходов с i -го мультиплета, цифрой 1 обозначен терм $^4I_{9/2}$, 2 - $^4I_{11/2}$, 3 - $^4F_{3/2}$, 4 - верхних состояния, условно объединенные в одно.

При $W_{43} \gg A_3, A_4$ для населенностей N_4 и N_3 получены следующие выражения

$$N_3 \approx N_{40} \frac{W_{43}}{W_{43} + W_{34}} \left[e^{-\frac{A_3 W_{43} + A_4 W_{34}}{W_{34} + W_{43}} t} - e^{-(W_{43} + W_{34})t} \right]$$

$$N_4 \approx N_{40} \frac{W_{43}}{W_{43} + W_{34}} \left[e^{-(W_{34} + W_{43})t} + \frac{W_{34}}{W_{43}} e^{-\frac{A_3 W_{43} + A_4 W_{34}}{W_{34} + W_{43}} t} \right] \quad (8)$$

при импульсном возбуждении, и

$$N_3 = \frac{qW_{43}}{(A_4 + W_{43})(A_3 + W_{34}) - W_{34}W_{43}}$$

$$\approx \frac{qW_{43}}{A_3W_{43} + A_4W_{34}} \quad (9)$$

$$N_4 = \frac{q(A_3 + W_{34})}{(A_4 + W_{43})(A_3 + W_{34}) - W_{34}W_{43}}$$

$$\approx \frac{q(A_3 + W_{34})}{A_3W_{43} + A_4W_{34}}$$

при стационарном возбуждении. Здесь q – количество квантов света, поглощаемых в единицу времени на переходе $1 \rightarrow 4$. Показано, что населенность уровня 4 при $t \gg W_{43}^{-1}$ будет, как и при стационарном возбуждении, малой по сравнению с N_3 . Относительно большой населенностью 4-й уровень обладает в диапазоне времен $0 < t < W_{43}^{-1}$, предшествующем установлению больцмановского распределения между 3 и 4 состояниями, что и обуславливает интенсивную люминесценцию из состояния 4 при временах $t < W_{43}^{-1}$.

В спектрах излучения неодима в кристаллах $\gamma-La_2S_3$, La_2O_2S и в исследованных нами полупроводниковых стеклах, имеет место излучение из состояний, расположенных выше уровня $^4F_{3/2}$.

Для проведения идентификации были использованы температурные зависимости спектров, метод спектроскопии временного разрешения, анализ кривых распада возбужденных состояний, сопоставление спектров излучения со спектрами поглощения, исследование спектров излучения на образцах различной оптической плотности.

Указанными выше методами была проведена полная идентификация межмультиплетных переходов, наблюдаемых в спектрах излучения неодима в кристаллах $\gamma-La_2S_3$, La_2O_2S и в исследованных нами полупроводниковых стеклах.

Нелегированные монокристаллы La_2O_2S при низких температурах (80 К) обладают интенсивной фотолюминесценции в области 350 ÷ 500 нм, эффективно возбуждающейся светом в полосе фундаментального

поглощения La_2O_2S [51]. Легирование кристаллов неодимом приводит к практически полному тушению собственной фотолюминесценции матрицы, что указывает на существование переноса энергии возбуждения от центров, ответственных за полосу фотолюминесценции нелегированного кристалла La_2O_2S , к ионам неодима. В пользу этого свидетельствует тот факт, что эффективность этой передачи энергии возрастает при понижении температуры. При этом возрастает интенсивность широкой полосы возбуждения фотолюминесценции неодима в области фундаментального поглощения La_2O_2S .

Для определения влияния присутствия кислорода в соединениях на излучение активатора, в работе [66] выполнен цикл исследований спектрально – люминесцентных свойств по соединений $La_2S_3 - La_2O_2S - La_2O_3$ при возбуждении электронным пучком, а также исследована катодолюминесценция (КЛ) окисульфида лантана во всех случаях образования твердых растворов в области гомогенности. Установлено, что спектры КЛ отслеживают отступление от стехиометрии уже в небольших пределах. Сочетание спектрально-люминесцентных исследований при катодовозбуждении с физико-химическими позволило не только оптимизировать условия получения монокристаллов, но и установить зависимость основных физических свойств как от состава $La_2O_{2\pm x}S_{4\mp x}$, так и от степени отклонения от стехиометрии в твердых растворах типа $La_{2+x}O_{2\pm y}S_{4\mp y}$ при $x \rangle y$.

Уникальность свойств решетки окисульфида лантана проявилась еще и в том, что неодим в La_2O_2S дает два метастабильных состояния - $^4D_{3/2}$ и $^4F_{3/2}$, открывающих два мощных канала излучения в ближней УФ ($\lambda = 394$ нм) и ИК ($\lambda = 1.075$ мкм) областях спектра на уровне одного и того же мультиплета 4J_j . Кристаллы La_2O_2S по сравнению с La_2S_3 характеризуются уменьшением доли ковалентной связи и возрастанием ионной составляющей связи, большей подвижностью, большей шириной запрещенной зоны с прямыми запрещенными переходами между зонами, при этом крайне эффективными излучательными характеристиками как самой основы, так и активаторных ионов в ней.

Для определения эффективности переноса через фундаментальную полосу поглощения исследованы спектры возбуждения люминесценции Nd^{3+} в сульфидных, окосульфидных и сульфидооксидных стеклах [51]. Установлено, что сульфидных стеклах возбуждение люминесценции Nd^{3+} в собственные полосы поглощения матриц неэффективно. В окосульфидных и сульфидооксидных стеклах наоборот, ионы Nd^{3+} люминесцируют при возбуждении в собственной полосе поглощения основы. При больших

концентрациях Nd^{3+} этот факт отчетливо проявляется в спектрах возбуждения.

В работах [35,43,47,59,60,63] изучены оптические центры ионов Nd^{3+} с помощью метода селективного лазерного возбуждения.

Первой и основной задачей спектроскопического изучения активированных лазерных кристаллов является анализ штарковской структуры спектров и построение детальной схемы энергетических уровней активаторов. Второй этап исследований связан с теоретическим истолкованием наблюдаемого расщепления, с определением свойств уровней и переходов между ними, а также с выявлением влияния на эти факторы структурных особенностей матрицы-основы. Без этих данных невозможно понять природу не только стимулированного излучения, но и многообразных процессов, протекающих в активной среде при ее возбуждении. В экспериментальном плане первая задача решается с применением метода селективного лазерного возбуждения (СЛВ). Физической основой использования метода СЛВ является тесная взаимосвязь свойств электронных переходов в атомах (ионах) с составом, структурой и деформациями их ближайших координационных сфер. В этом отношении в структурно-вырожденных кристаллических веществах, либо оптически активные ионы образуют правильную решетку, либо примесные или собственные дефекты образуют несколько типов (опять же структурно вырожденных) оптических центров. В пределах одного типа все центры идентичны, а их спектры совпадают с точностью до малого неоднородного уширения, вызванного дальнедействующими полями дислокации и точечных дефектов в кристалле. Обычно СЛВ осуществляется резонансно и не резонансно.

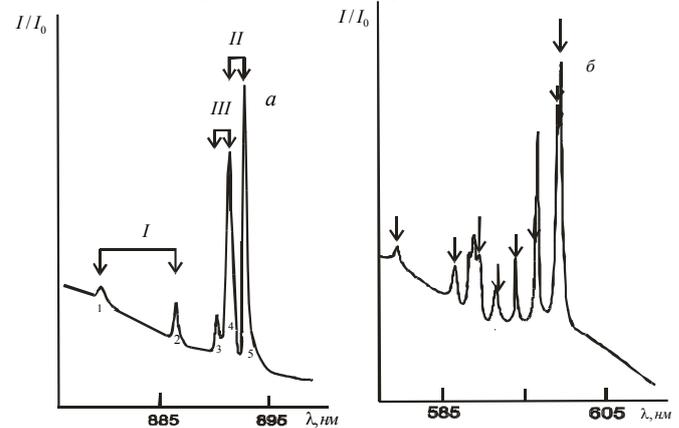


Рис.1. Спектры поглощения ионов неодима в окисульфиде лантана при гелиевой температуре. а – переход $^4I_{9/2} \rightarrow ^4F_{3/2}$ б – переход $^4I_{9/2} \rightarrow ^4G_{5/2} + ^2G_{7/2}$.

Окисульфиды лантана и иттрия кристаллизуются в гексагональной сингонии и принадлежат к пространственной группе D_{3d}^3 . При легировании ионы Nd^{3+} занимают позицию C_{3v} и имеют в ближайшем окружении 4 атома кислорода и 3 атома серы. Атомы серы и кислорода занимают разные основания гексагональной призмы и таким образом образуют, слой

кислорода и серы. В каждом основании гексагональной призмы несколько мест пусты. На основе структурных данных можно было бы сделать вывод о том, что в оптических спектрах $La_2O_2S - Nd^{3+}$ должны наблюдаться линии, принадлежащие одному центру ионов Nd^{3+} . Снятые нами при $T = 4.2$ К спектры поглощения (рис.1) неодима в оксисульфиде лантана на переходе ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4F_{3/2}$ показали однако, что в исследованном кристалле существуют три типа центров, так как на указанном переходе вместо двух линий наблюдаются пять. Эти центры были идентифицированы с помощью метода нерезонансного селективного лазерного возбуждения.

Гамильтониан кристалла, состоящий из n электронов с массой m и N ядер с массой M_α (α – номер атома), имеет вид

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^n \Delta_i - \frac{\hbar^2}{2} \sum_{\alpha=1}^N \frac{\Delta_\alpha}{M_\alpha} + V(r, R), \quad (10)$$

где потенциальная энергия V зависит как от совокупности координат электронов r , так и от совокупности координат ядер R .

При построении теории энергетических спектров примесных ионных парамагнитных кристаллов, прежде всего, учитывается взаимодействие электронов примесного иона друг с другом и с ядром парамагнитного иона $H'_0 + H'_{ee}$ (в H'_0 включается также кинетическая энергия электронов). Взаимодействие примесного иона с окружающими ионами кристаллической решетки H_{kp} можно в первом приближении описать как штарковское расщепление его уровней в некотором среднем электрическом поле окружающих ионов, которое мы будем называть кристаллическим полем. Данная физическая модель сохраняет все свойства системы, следующие из ее симметрии. И наконец, надо рассмотреть спин-орбитальное взаимодействие H_{SO} .

Таким образом, гамильтониан для примесного иона в ионном кристалле имеет вид

$$H = H'_0 + H'_{ee} + H_{kp} + H_{SO} \quad (11)$$

Гамильтониан взаимодействия n электронов парамагнитного иона с его ядром может быть записан в виде:

$$H'_0 = \sum_{i=1}^n \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \frac{Ze^2}{r_i} \right) \quad (12)$$

Вместо кулоновского взаимодействия всех электронов с ядром можно рассмотреть движение электронов в центрально-симметричном самосогласованном поле ядра, окружающих ионов и остальных электронов $U(r_i)$.

Тогда в нулевом приближении мы имеем уравнение

$$H_0 \psi = E \psi, \quad (13)$$

где

$$H_0 = \sum_{i=1}^n \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - eU(r_i) \right]. \quad (14)$$

Уравнение (13) определяет состояние системы n -электронов в центрально-симметричном поле $U(r)$.

Распределяя электроны всеми возможными способами по «одночастичным» энергетическим уровням, получаем различные конфигурации $K = (n_1 l_1, n_2 l_2, \dots, n_N l_N)$. Каждая конфигурация K в нулевом приближении будет представлена одним уровнем энергии $E_0(K)$ системы. Действие оставшихся членов в гамильтониане $H = H_0 + H_{ee} + H_{kp} + H_{SO}$ будем рассматривать в рамках теории возмущений. При этом ограничимся случаем, когда энергетические интервалы между уровнями $E_0(K)$ различных конфигураций K (или по крайней мере между основной K_0 и первой из возбужденных конфигураций) достаточно велики по сравнению с расщеплениями, вызываемыми возмущением:

$$V = V_{ee} + V_{kp} + V_{SO} \quad (15)$$

В этом случае можно не учитывать «взаимодействие» различных конфигураций и при расчете расщепления каждого из уровней $E_0(K)$ использовать «одноконфигурационное» приближение. При использовании теории возмущений для расчета влияния V_{ee} на уровень $E_0(K)$ одной конфигурации K , можно заменить V'_{ee} на V_{ee} , ибо это приводит к постоянному сдвигу всех уровней, появляющихся при расщеплении $E_0(K)$. Если в дальнейшем не рассматривать оптические переходы, связанные с изменением конфигурации, а ограничиться лишь рассмотрением переходов внутри одной (основной) конфигурации, то указанная замена несущественна. Отметим, что замкнутые оболочки иона не вызывают расщепления уровня $E_0(K)$, приводя лишь к общему сдвигу всех уровней K . Их влияние может быть включено в H_0 (14), так как поле, создаваемое электронами замкнутой оболочки, является центрально-симметричным. Для внутренней $4f$ оболочки ионов редкоземельных элементов, защищенных наружными $5S$ и $5P$ электронными оболочками от прямого влияния лигандов, принимается следующее соотношение для слагаемых потенциала: $V_{ee} \gg V_{so} \gg V_{kp}$. Кристаллическое поле не в состоянии разорвать связь орбитального и спинового моментов. В теории кристаллического поля это позволяет использовать волновые функции свободных ионов в качестве базисных

волновых функций.

В теории кристаллического поля вместо H_{kp} в гамильтониане (11) учитывают лишь электростатическое внутрикристаллическое поле V_{kp} . Иначе говоря, задача об оптических электронах в кристаллах сводится к задаче о Штарк эффекте примесного иона во внутрикристаллическом электростатическом поле заданной симметрии.

Поскольку V_{kp} – электростатическая потенциальная энергия, удовлетворяющая уравнению Лапласа $\Delta V = 0$ и обладающая симметрией окружения иона, то V_{kp} можно разложить в ряд по сферическим гармоникам:

$$V_{kp}(r) = \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{q=-k}^k B_k^q(r) Y_{kq}(\vartheta, \varphi) = \sum_{k,q} V_k^q, \quad (16)$$

причем знаки гармоник определены так, что $Y_{kq}^* = (-1)^q Y_{k,-q}$. Вследствие вещественности потенциала необходимо, чтобы выполнялось условие $B_k^q = (-1)^q B_k^{-q}$.

Симметрия окружения накладывает на коэффициенты B_k^q некоторые ограничения. Рассмотрим ионы Nd^{3+} в кристаллах оксисульфидов. Поскольку нас интересуют не абсолютные сдвиги уровней энергии, а лишь их относительные расщепления в кристаллическом поле опустим члены с $k=0$ в разложении (16). Можно опустить члены V_k^q с нечетным k , так как соответствующие матричные элементы равны нулю. Согласно правилам отбора для f – электронов $k \leq 6$. В нашем случае ионы Nd^{3+} занимают места с точечной группой симметрии C_{3v} . При наличии оси третьего порядка возможны значения q кратные трем. Таким образом, в разложении остаются следующие члены: $B_2^0, B_4^0, B_6^0, B_4^3, B_6^3, B_6^6$.

При вышеупомянутом разложении электростатической потенциальной энергии гамильтониан взаимодействия редкоземельного иона с кристаллической решеткой имеет вид:

$$H = \alpha B_2^0 O_2^0 + \beta (B_4^0 O_4^0 + B_4^3 O_4^3) + \gamma (B_6^0 O_6^0 + B_6^3 O_6^3 + B_6^6 O_6^6), \quad (17)$$

где O_k^q – оператор углового момента;

α, β, γ – коэффициенты эквивалентных операторов.

Наша задача заключается в нахождении поправок первого порядка $\Delta E_n^{(1)}$ к значениям энергии $E_n^{(0)}$ и коэффициентов B_k^q в разложении (16).

Применение теории возмущения для случая вырожденных энергетических уровней приводит к

решению секулярного уравнения:

$$|U - \Delta E^* E| = 0, \quad (18)$$

где U – матрица, размерностью $2J+1$;

E – единичная матрица одного ранга с U ;

ΔE – вектор-строка, содержащая значения штарковских уровней, для каждого мультиплета с квантовым числом J .

Для ионов неодима целесообразно рассмотреть три мультиплета: ${}^4F_{3/2}, {}^4I_{9/2}, {}^4I_{11/2}$. Для этих мультиплетов не только можно экспериментально найти, но и идентифицировать штарковские уровни по неприводимым представлениям с помощью правил отбора.

Параметр B_2^0 для кристаллов симметрии точечной группы C_{3v} определялся непосредственно из расщепления мультиплета ${}^4F_{3/2}$:

$$B_2^0 = \Delta E_{4F_{3/2}} / (6 \cdot \alpha_{4F_{3/2}}), \quad (19)$$

где $\Delta E_{4F_{3/2}}$ – расщепление мультиплета ${}^4F_{3/2}$ (см^{-1}).

Вычисленные величины расщеплений для мультиплетов ${}^4I_{9/2} - {}^4I_{11/2}$ дали незначительные отклонения от экспериментально наблюдаемых. Вычисленные параметры кристаллического поля ($B_2^0 = 52 \text{см}^{-1}, B_4^0 = 108 \text{см}^{-1}, B_6^0 = 28 \text{см}^{-1}, B_4^3 = -2780 \text{см}^{-1}, B_6^3 = 300 \text{см}^{-1}, B_6^6 = 200 \text{см}^{-1}$) для La_2O_2S позволили рассчитать штарковскую структуру мультиплетов ${}^4I_{13/2}, {}^4I_{15/2}$ (II) центра [47]. Повторный расчет параметров кристаллического поля для четырех мультиплетов ${}^4I_J, J = 9/2 \div 15/2$ практически не изменил вычисленных ранее значений B_k^q для трех мультиплетов ${}^4I_J, J = 9/2 \div 13/2$, что указывает на правильность интерпретации линий в спектре ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$.

Ионы Nd^{3+} , занимая место Y в кристаллах оксисульфида иттрия, должны были образовать правильную решетку и в спектрах поглощения, соответствующих переходу ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4F_{3/2}$, при $T=4.2$ К должны наблюдаться две линии, поскольку при гелиевой температуре все четыре штарковских подуровня ${}^4I_{9/2}$ вымораживаются. Однако, число линий в спектрах поглощения (рис. 2), соответствующих переходу ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4F_{3/2}$, превышает максимально возможное. Этот факт свидетельствует о существовании нескольких типов центров. Для идентификации центров был применен метод резонансного селективного

возбуждения. Анализ снятых спектров люминесценции показал, что слабые линии, наблюдаемые в спектрах поглощения относятся к одному центру (I центр), а сильные к другому (II центр). Анализ результатов люминесценции подтвердил, что симметрия примесного центра II - C_{3v} . О симметрии центра I иона Nd^{3+} в Y_2O_2S можно лишь заключить, что она ниже, чем тригональная. Понижение симметрии центра I по сравнению с C_{3v} связано с тем, что для такого центра одна из ближайших к иону неодима регулярных пустот в структуре оксисульфида иттрия оказывается занятой ионом серы. Существование такого типа центров кажется весьма вероятным по причине большой подвижности серы в кристаллах оксисульфида иттрия.

Определены значения параметров кристаллического поля B_q^k , которые оказались следующими (в $см^{-1}$):

$$B_2^0 = 85, B_4^0 = 90, B_6^0 = 46, B_4^3 = -3190, B_6^3 = 335, B_6^6 = 170$$

Кристалл $\alpha - Gd_2S_3$ является одним из немногих полупроводников, допускающих введение высоких концентраций ионов Nd^{3+} [59]. Это соединение имеет орторомбическую структуру, в которой ионы Gd^{3+} находятся в двух неэквивалентных позициях. Структура $\alpha - Gd_2S_3$ образована полиэдрами $Gd(1)S_7$ и $Gd(2)S_8$. Координационный полиэдр $Gd(1)S_7$ представляет собой сдвоенную тригональную призму; $Gd(2)$ окружен семью атомами серы, образующими искаженную «одногорбую» (monosaped) тригональную призму. Координационное число атомов серы в $\alpha - Gd_2S_3$ равно пяти. При введении в кристалл ионы Nd^{3+} также оказываются в неэквивалентных положениях, что проявляется в их оптических спектрах. Центры свечения идентифицированы методом резонансного селективного лазерного возбуждения с записью спектров излучения с разрешением по времени. Построены схемы штарковского расщепления нижнего лазерного уровня для каждого из центров Nd^{3+} .

В структуре фосфида тория каждый атом Th окружен восемью атомами P , находящимися от него на равных расстояниях и образующих «скрученный нормальный восьмивершинник» ThP_8 симметрии $(\bar{4} - S_4)$. Шесть атомов Th окружают на равных расстояниях атом P , образуя деформированный (скрученный) октаэдр $[PTh_6]$ симметрии $3 - C_3$. Позиция атомов тория в халькогенидах Ln_2X_3 занимают атомы лантанидов, а позиции P - атомы серы, селена или теллура. Координационный полиэдр атома $Th(Ln)$ можно представить как бы образованным двумя проникающими тетраэдрами. В разупорядоченных лазерных кристаллических системах характер образования активаторных центров связан с вхождением

примеси во множество позиций, где ионы оказываются в слегка отличающихся кристаллических полях. В отличие от простых многоцентровых кристаллов, таких как $La_2O_2S - Nd^{3+}$, $Y_2O_2S - Nd^{3+}$, $\alpha - Gd_2S_3 - Nd^{3+}$, в оптических спектрах которых каждому центру соответствует четко разрешенные линии, в разупорядоченных системах такого разделения нет даже при очень низких температурах, и их спектры характеризуются широкими полосами, представляющими собой суперпозицию множества линий. Контуров полос поглощения и люминесценции активаторных ионов в разупорядоченных кристаллах являются неоднородно уширенными при любых температурах. В этом случае структурная разупорядоченность примесных ионов Nd^{3+} обусловлено тем обстоятельством, что в катионной подрешетке кристалла из каждых 9 мест - одно вакантное. Ясно, что беспорядочно распределенные вакансии могут исказить кристаллическое поле, действующее на ионы, оказавшиеся вблизи них. Это обстоятельство отчетливо проявлялось в спектрах поглощения и люминесценции, записанных при $T = 4,2K$.

Спектральные линии являлись не элементарными, что затрудняло построение схемы штарковского расщепления. При изменении длины волны возбуждения, изменялись положение и форма линий, соответствующих переходу $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$. Это позволило нам сделать вывод о том, что полосы поглощения Nd^{3+} представляют собой суперпозицию двух или большего количества разных квазицентров [60].

В спектроскопических исследованиях активированных кристаллов после построения и анализа схемы энергетических уровней их активаторов следующей по своей значимости становится задача изучения природы и интенсивностей переходов между найденными уровнями.

Для иона, входящего в состав кристаллической решетки, возможны переходы между уровнями, соответствующие как разрешенным, так и запрещенным переходам свободного иона. При этом каждому переходу между уровнями свободного иона с заданными значениями J' и J'' будет соответствовать совокупность переходов между подуровнями, получающимся при расщеплении первоначальных уровней полем кристаллической решетки. Возможные комбинации подуровней определяются правилами отбора, обусловленными симметрией поля.

Запрет для дипольного излучения переходов между уровнями одной четности связан с наличием у свободного атома центра симметрии, совпадающего с ядром. Для иона в кристаллической решетке, занимающего равновесное положение, не являющееся центром симметрии, такие переходы будут уже возможны. Таким образом, если при вхождении иона в состав кристаллической решетки его ядро перестает быть центром симметрии, то появляются «вынужденные» дипольные переходы между уровнями одной четности. Появление вынужденных дипольных переходов между

уровнями одной четности связано с нечетной частью потенциала решетки. Однако даже если центр симметрии и сохраняется для равновесного положения иона в решетке, то при колебаниях иона центр симметрии исчезает. С колебаниями иона будет связано нарушение правила отбора, приводящее к дипольным переходам между уровнями одной четности. Вероятности вынужденных дипольных переходов, связанных с нарушением правил отбора при исчезновении центра симметрии, согласно самой грубой оценке оказываются величинами того же порядка, что и вероятности магнитных и квадрупольных переходов, т. е. они в миллионы раз меньше вероятностей обычных дипольных переходов между уровнями различной четности.

В работе [42] определены силы линий S_{ij}^{ed} и осцилляторов f_{ij} , а также интегральные коэффициенты поглощения $\frac{1}{d} \int kd\lambda$ для ионов Nd^{3+} в кристаллах La_2O_2S .

В работах [52,53,55-57,61,64] анализированы кривые распада метастабильного состояния ${}^4F_{3/2}$ иона Nd^{3+} в полупроводниковых кристаллах и стеклах.

В работе [34] тушение люминесценции с уровней ${}^2K_{13/2} + {}^2G_{9/2} + {}^4G_{7/2}$ ионов Nd^{3+} в сульфидных стеклах разного состава и определение скорости внутрицентральной безызлучательной релаксации с указанных уровней на ближайший из нижележащих уровней изучались с помощью анализа кинетики затухания люминесценции иона Nd^{3+} при прямом возбуждении указанных уровней. Кинетика затухания люминесценции была измерена методом корреляционного счета одиночных фотонов на длине волны $\lambda = 536$ нм, что соответствовало энергетическому максимуму перехода ${}^2K_{13/2} + {}^2G_{9/2} + {}^4G_{7/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$. В качестве источника возбуждения нами использовалась вторая гармоника ИАГ- Nd^{3+} лазера ($\lambda_{ген} = 532$ нм) с активной модуляцией добротности (длительность импульса $t = 70$ нс, частота повторения $f_u = 5$ кГц, средняя мощность $P_{cp} = 1$ Вт).

Высококачественные оптические волокна, используемые в системах связи, имеют минимальные потери в области длины волн 1 мкм-1,3 мкм. Следовательно, миниатюрные неодимовые лазеры генерирующие излучения на длинах волн $\sim 1,06$ мкм и $\sim 1,35$ мкм, могут быть успешно применены в этих системах, как источник света. Для выяснения перспективности сульфидных, оксосульфидных и сульфидооксидных стекол, как активной среды миниатюрного лазера, необходимо сравнить зависимости порога генерации от нерезонансных потерь при разных конфигурациях накачки, а также зависимости выходной мощности от входной с соответствующими зависимостями для стекла марки ЕД-2, обладающим рекордными генерационными параметрами.

Плотность мощности при пороге генерации в случае

продольной накачки определяется выражением [44]

$$P_{порог} = h\nu_p I_0 = \frac{hc(\Gamma_0 + \Gamma_R)}{2\lambda_p \sigma \tau_f F_\alpha (1 - e^{-\alpha_p l})} \quad (20)$$

где: l – длина среды, σ – поперечное сечение перехода, α_p – коэффициент поглощения среды на длине волны возбуждающего света λ_p , τ_f – время жизни верхнего лазерного уровня, F_α – доля частиц в штарковском подуровне верхнего лазерного уровня с которого происходит лазерный переход, Γ_0 – нерезонансные потери, а $\Gamma_R = 2l\sigma N\beta_t / z$ – резонансные потери. Здесь N – плотность рабочего иона, $\beta_t = e^{-\frac{\Delta E_{4I_{11/2}, 4I_{9/2}}}{kT}}$, Z – отношение суммарного заселения штарковских подуровней ${}^4I_{9/2}$ и подуровней ${}^4I_{11/2}$ до нижнего лазерного подуровня к заселению самого нижнего штарковского подуровня ${}^4I_{9/2}$.

В случае, поперечной накачки [44]

$$P_{порог} = \frac{hc(\Gamma_0 + \Gamma_R)}{2\lambda_p \sigma \tau_f F_\alpha \alpha_p l} \quad (21)$$

Используя выражения (20), (21) и спектроскопические данные, в работах [33, 44] проведены сравнения генерационных параметров исследованных стекол с соответствующими параметрами стекла ЕД-2.

В настоящее время современным требованиям квантовой электроники и ее приложений в наибольшей степени удовлетворяют несколько кристаллов. Одними из них являются кристаллы $Y_3Al_5O_{12}$ с примесью ионов Nd^{3+} . Замечательной особенностью этого соединения является удачное сочетание удовлетворительных спектрально – генерационных свойств с рядом таких необходимых качеств, как высокая механическая прочность, твердость, значительная теплопроводность и прозрачность в широком спектральном интервале. В кристаллах $Y_3Al_5O_{12}$ с примесью ионов Nd^{3+} получено стимулированное излучение ионов неодима с наилучшими параметрами. Поэтому в работе [41] проведено сравнение генерационных параметров ионов неодима в La_2O_2S и в $Y_3Al_5O_{12}$.

Длины волн накачки λ_p , соответствующих максимумам перехода ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4F_{9/2}$ ионов Nd^{3+} , равны 820 нм и 808 нм для кристаллов $La_2O_2S - 1\%Nd^{3+}$ и $Y_{2,97}Nd_{0,3}Al_5O_{12}$, соответственно. Длина кристаллов l считалась

оптимизированной $\ell \sim \frac{1}{\alpha_p}$. Времена жизни τ верхнего лазерного уровня ${}^4F_{3/2}$ равны 100 Мкс и 230 Мкс, значения резонансных потерь Γ_R равны 0,16% и 0,2%, сечение генерационного перехода (σ) равны $2,1 \cdot 10^{-18} \text{ см}^2$ и $46 \cdot 10^{-20} \text{ см}^2$, доли частиц (F) на штарковском подуровне верхнего лазерного уровня равны 0,52 и 0,4 для кристаллов $\text{La}_2\text{O}_2\text{S} - 1\% \text{Nd}^{3+}$ и $\text{Y}_{2,97}\text{Nd}_{0,3}\text{Al}_5\text{O}_{12}$ соответственно. Вычислены пороги генерации от нерезонансных потерь Γ_0 для кристаллов $\text{La}_2\text{O}_2\text{S} - 1\% \text{Nd}^{3+}$ и $\text{Y}_{2,97}\text{Nd}_{0,3}\text{Al}_5\text{O}_{12}$ при продольной накачке и на основе этих вычисления сделан вывод о том, что мощность порога генерации $\text{Y}_{2,97}\text{Nd}_{0,3}\text{Al}_5\text{O}_{12}$ выше чем $\text{La}_2\text{O}_2\text{S} - 1\% \text{Nd}^{3+}$.

В работах [40,46,48,49] для выяснения перспективности использования кристаллов $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}$ и сульфидных стекол активированных ионами эрбий как лазерного материала, были исследованы спектрально – люминесцентные свойства ионов Er^{3+} в этих матрицах, а также колебательные спектры оксисульфида иттрия. Частоты нормальных колебаний в спектрах комбинационного рассеяния света $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S} - \text{Er}^{3+}$ оказались следующими [46]:

$$251 \text{ см}^{-1} - \nu_1(A_{1g}), 475 \text{ см}^{-1} - \nu_2(A_{1g}),$$

$$143 \text{ см}^{-1} - \nu_3(E_g), 447 \text{ см}^{-1} - \nu_4(E_g).$$

Для анализа оптически активных нормальных колебаний с применением метода $F - G$ матриц вычислены силовые постоянные в кристаллах оксисульфида иттрия, значения которых оказались следующими:

$$f_1 = 138 \text{ нм}^{-1}, f_2 = 83 \text{ нм}^{-1}, f_3 = 37 \text{ нм}^{-1},$$

$$f_4 = 4 \text{ нм}^{-1}, f_5 = 14 \text{ нм}^{-1}, f_6 = 59 \text{ нм}^{-1}$$

Проанализированы вычисленные значения силовых постоянных. Силовые постоянные f_1 и f_2 отвечают за связи металл-кислород вдоль оси C_3 и перпендикулярно ей, соответственно. При замене кислорода на серу взаимодействие между кислородом в позиции C_{3V} и кислородом (серой) в позиции D_{3d} увеличиваются, что связано с большей поляризуемостью серы.

Силовые постоянные f_4 при переходе от оксидов иттрия к оксисульфиду иттрия практически не изменяется, что говорит о слабом влиянии серы (кислорода) в позиции D_{3d} на группу атомов,

объединенную в параллелограмм Y_2O_2 . Это подтверждается тем, что силовые постоянные $f_4: O(C_{3V}) - O(C_{3V})$ или $S(D_{3d})$ и $f_5 \Rightarrow O(C_{3V}) - O(C_{3V})$ существенно слабее силовых постоянных, отвечающих за связи металла с кислородом, находящимся в позициях C_{3V} . Показано, что в оксисульфидах также как и в оксидах сера (кислород) в позиции D_{3d} является наиболее слабо связанной в кристаллической решетке. Можно допустить, что ионы S^{2-} – могут мигрировать вдоль оси C_3 через регулярную пустоту в центре элементарной решетки (позиция $(00 \frac{1}{2})$).

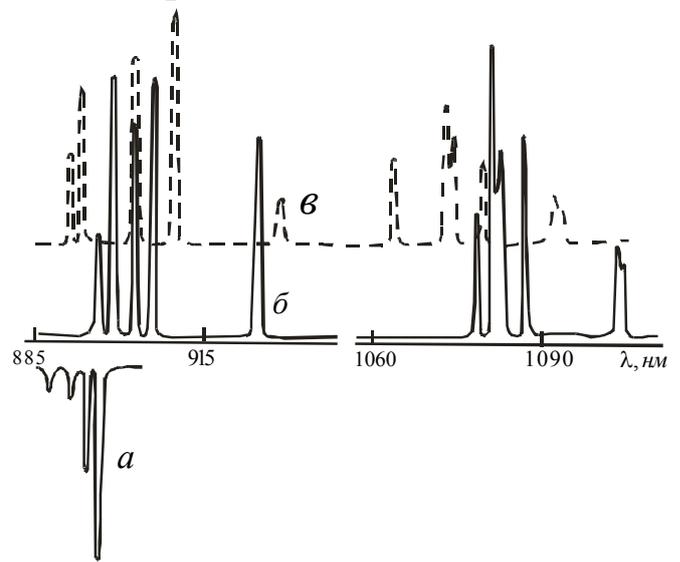


Рис.2. Спектры поглощения(а) и люминесценции ионов Nd^{3+} в $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}$ при возбуждении светом с длиной волны $\lambda = 891 \text{ нм}$ (в) и $\lambda = 895,8 \text{ нм}$ (б) при температуре $T=4,2 \text{ К}$

Для исследования оптических центров ионов Er^{3+} в $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}$ был применен метод селективной лазерной спектроскопии [40]. Селективное возбуждение в области переходов ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ ионов Er^{3+} было выполнено с помощью спектрометра ДФС-24 и лазера на радомине 6Ж. Из анализа спектров поглощения $\text{Y}_{1,94}\text{Er}_{0,06}\text{O}_2\text{S}$ в области переходов ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4S_{3/2}$ был выбран ряд отдельно отстоящих линий поглощения, лазерное возбуждение на длинах волн которых позволило выделить по крайней мере два неэквивалентных оптических центра.

Проведена интерпретация штарковской структуры уровней ${}^4F_{9/2}, {}^4I_{11/2} - {}^4I_{15/2}$ иона Er^{3+} в рамках теории кристаллического поля [48]. Расчет штарковской структуры ионов Er^{3+} в оксисульфидах принципиально не отличается от аналогичных расчетов для ионов Nd^{3+} .

Электронная конфигурация основного термина Er^{3+} является обращенной по отношению к Nd^{3+} , так как $4f^{11}$ - электронную конфигурацию можно рассматривать как конфигурацию, состоящую из трех дырок, в полностью заполненной $4f$ - оболочке. Но, все же система энергетических уровней ионов Er^{3+} сложнее системы уровней ионов Nd^{3+} . В практических расчетах нередко используют явление обращения электронных конфигураций.

В работе [48] для определения неприводимых представлений шарковских уровней Er^{3+} был применен расчетно-экспериментальный подход. Процедура установления неприводимых представлений началась с анализа поляризованных спектров поглощения в области переходов $^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{13/2}, ^4I_{11/2}$ при 4,2 К по правилам отбора электродипольных переходов для точечной группы симметрии C_{3v} . Спектр пропускания, позволяет определять неприводимые представления шарковских уровней непосредственно из анализа экспериментальных данных. Если предположить, что нижний шарковский уровень мультиплета $^4I_{15/2}$ характеризуется неприводимым представлением $E_{1/2}$, то в спектре должны проявиться только две π - поляризованные линии. А это не наблюдается. Случай, когда нижнему шарковскому уровню мультиплета $^4I_{15/2}$ соответствует неприводимое представление $E_{3/2}$ - более вероятен. Об этом также свидетельствует распределение по неприводимым представлениям, теоретически определенных по параметрам кристаллического поля иона Nd^{3+} в Y_2O_2S шарковских уровней иона Er^{3+} в Y_2O_2S . В связи с вышеизложенным можно сделать вывод, что нижний шарковский уровень мультиплета $^4I_{13/2}$ характеризуется неприводимым представлением $E_{3/2}$ (σ - поляризации соответствует переход $E_{1/2} \rightarrow E_{3/2}$). Проведенный анализ для остальных мультиплетов позволили определить параметры кристаллического поля Er^{3+} в оксисульфидах иттрия, значения ($см^{-1}$) которых представлены ниже $B_2^0=60, B_4^0=56, B_4^3=-2437, B_6^0=31, B_6^3=173, B_6^6=275$.

Следует отметить, что шарковская структура мультиплетов ионов эрбия и неодима коррелирует с точностью до инверсии, относительно центров тяжести расщепления соответствующих мультиплетов.

Электродипольные переходы между состояниями $4f^n$ электронной конфигурации изолированного иона R^{3+} запрещены правилом отбора по четности. Этот запрет в той или иной степени может быть снят за нецентросимметричных взаимодействий ионов R^{3+} с окружением, которые вызывают перемешивание состояний противоположной четности. В качестве таких взаимодействий в кристалле можно рассматривать как

статическую (нечетные члены в разложении потенциала $V_{кр}^{неч}$ у нецентросимметричных центров, вызывающие чисто электронные переходы), так и динамическую (нецентросимметричные колебания окружения, вызывающие электрон-фононные переходы) части кристаллического поля (КП). Остановимся здесь только на статической части, которая определяет вклад в вероятность излучательных переходов ионов R^{3+} в нецентросимметричных центрах.

Состояния $\langle A |$ и $| A' \rangle$ ионов R^{3+} в кристалле можно представить в виде линейных комбинаций волновых функций основной $4f^n$ -конфигурации $|4f^n \psi J J_z \rangle$ с волновыми функциями $|\beta \rangle$ возбужденных конфигураций. Ограничимся только конфигурациями противоположной четности, вклад которых будет определяющим в дальнейшем;

$$\langle A | = \langle 4f^n \psi J J_z | - \sum_{\beta} \frac{\langle 4f^n \psi J J_z | V_{кр}^{неч} | \beta \rangle \langle \beta |}{E(4f^n \psi J J_z) - E(\beta)}, \quad (22)$$

$$| A' \rangle = | 4f^n \psi' J' J'_z \rangle - \sum_{\beta} \frac{|\beta \rangle \langle \beta | V_{кр}^{неч} | 4f^n \psi' J' J'_z \rangle}{E(4f^n \psi' J' J'_z) - E(\beta)} \quad (23)$$

Оператор электродипольного момента можно разложить на x -, y - и z -компоненты ($P_q^{(1)}$), вызывающие переходы с различной поляризацией (случаю $q = 0$ соответствует π - поляризация (z - компонента) и $q = \pm 1 - \sigma$ - поляризация (x, y - компоненты)). Ненулевые матричные элементы оператора $P_q^{(1)}$ будут связывать состояния противоположной четности, примешанные в $\langle A |$ и $| A' \rangle$:

$$\langle A | P_q^{(1)} | A' \rangle = - \sum_{\beta} \frac{\langle \psi J J_z | V_{кр}^{неч} | \beta \rangle \langle \beta | P_q^{(1)} | \psi' J' J'_z \rangle}{E(4f^n \psi J J_z) - E(\beta)} - \sum_{\beta} \frac{\langle \psi J J_z | P_q^{(1)} | \beta \rangle \langle \beta | V_{кр}^{неч} | \psi' J' J'_z \rangle}{E(4f^n \psi' J' J'_z) - E(\beta)} \quad (24)$$

здесь суммирование проводится по всем компонентам состояний конфигурации противоположной четности $|\beta \rangle$. В выражениях (16)-(18) величины $E(4f^n \psi J J_z)$ и $E(\beta)$ -энергии уровней основной и возбужденных конфигураций. Правую часть выражения (18) вычислить сложно, так как для этого необходимо знать не только энергии $E(\beta)$ и волновые функции $|\beta \rangle$ уровней возбужденных конфигураций, а также и нечетную часть КП, которая ответственна за перемешивание состояний

противоположной четности. Джадд и Офельт, заменили $E(4f^n \psi J J_z) - E(\beta)$ и $E(4f^n \psi' J' J'_z) - E(\beta)$ константой ΔE , не зависящей от ψ, J и β . Это равносильно предположению о том, что расщеплением внутри конфигураций можно пренебречь по сравнению с энергетическим зазором между ними. Тогда энергетический знаменатель в выражении (18) выносится за знак суммирования и оно преобразуется к виду

$$\langle A | P_q^{(1)} | A' \rangle = \sum_{t,m} Y(t, m, q) \langle 4f^n \psi J J_z | U_{m+q}^{(t)} | 4f^n \psi' J' J'_z \rangle \quad (25)$$

здесь t – четное число; $\langle 4f^n \psi J J_z | U_{m+q}^{(t)} | 4f^n \psi' J' J'_z \rangle$ – матричный элемент $(m+q)$ -й компоненты неприводимого тензорного оператора ранга t ; $Y(t, m, q)$ -константа, определяемая выражением

$$Y(t, m, q) = \sum_k (-1)^{m+q} (2t+1) A_{km} \begin{pmatrix} 1 & t & k \\ q & -(m+q) & m \end{pmatrix} Z(k, t),$$

где $Z(k, t)$ – величина, пропорциональная матричным элементам различных степеней радиуса, вычисленного с помощью радиальных частей волновых функций состояний, принадлежащих основной и возбужденным конфигурациям противоположной четности, и обратно пропорциональная энергетическому зазору между ними; A_{km} – нечетный параметр КП ($k \leq 7$). В зависимости от наличия нечетных членов в разложении потенциала КП в ряд по сферическим гармоникам и связанного с ними механизма возникновения вынужденных электродипольных переходов между уровнями R_3^{3+} в активаторном центре данной симметрии, 32 кристаллографические группы можно разбить на два класса. В первый класс войдут все центросимметричные группы + нецентросимметричная группа O , в которой нечетные члены с ($k \leq 7$) отсутствуют; во второй класс войдут все нецентросимметричные группы. Для вынужденных электродипольных переходов в терминах квантовых чисел получаются следующие правила отбора, характеризующие состояния изолированного иона:

$$\Delta l = \pm 1, \quad |\Delta L| \leq 2l$$

$$\Delta S = 0, \quad |\Delta J| \leq 2l$$

Первое правило касается возбужденных конфигураций противоположной четности, примешиванием которых могут быть вызваны подобные переходы. Второе и третье касаются значений S и L . Необходимо отметить, что спин-орбитальное взаимодействие приводит к нарушению этих правил отбора. Последнее правило отбора будет работать до тех пор, пока J - остается «хорошим» квантовым числом. Обычно для ионов R_3^{3+} это условие выполняется, хотя есть примеры нарушения этого правила из-за J -

перемешивания состояний в КП. Если конечное или начальное состояния имеют $J=0$, то для таких переходов появляются дополнительные правила отбора из-за того, что t ограничено четными значениями и k нечетное. Отсюда следует, что ΔJ должно быть четным.

В соответствии со значением q в полях некубической симметрии выводятся правила отбора по поляризации. Известно, что в случае полуцелого J уровни в кристалле достаточно характеризовать квантовым числом μ .

В случае же целого J например в группах D_{3h} и C_{3h} , переходы, эквивалентные с точки зрения правил отбора по μ , могут отличаться правилами отбора по Γ_γ . В таких случаях для характеристики уровней удобнее использовать неприводимые представления точечных групп симметрии центра, позволяющие получать более детальные правила отбора.

Пусть Γ_1 и Γ_2 – неприводимые представления, по которым преобразуются компоненты оператора P , связанные с переходами π – и σ – поляризации. Тогда из теоретико-групповых соображений можно установить правила отбора по поляризации для переходов $\Gamma_i \rightarrow \Gamma_j$ в рассматриваемой группе симметрии. Если $\Gamma_i \times \Gamma_j = \sum_n a_n \Gamma_n$ то переход $\Gamma_i \rightarrow \Gamma_j$ будет π -поляризован, если $a_1 \neq 0, a_2 = 0$; σ -поляризован, если $a_1 = 0, a_2 \neq 0$; $\pi\sigma$ -поляризован, если $a_1 \neq 0, a_2 = 0$; запрещен, если $a_1 = a_2 = 0$.

Если просуммировать выражение (25) по всем J_z начального и конечного состояний, то анизотропия, связанная с поляризацией, исчезнет и можно получить матричный элемент, определяющий вероятности межмультиплетных переходов. В этом случае выражение для силы линии запишется следующим образом:

$$s^{ed}(\phi J; \phi' J') = \frac{1}{e^2} \sum_{J_z, J'_z} |\langle A | P_q^{(1)} | A' \rangle|^2 = \sum_{t=2,4,6} \Omega_t \langle \psi J | U^{(t)} | \psi' J' \rangle^2 \quad (26)$$

здесь e – заряд электрона; $\langle \psi J | U^{(t)} | \psi' J' \rangle$ – приведенный матричный элемент неприводимого тензорного оператора ранга t ; Ω_t -параметры интенсивности, определяемые выражением

$$\Omega_t = (2t+1) \sum_{k,m} |A_{km}|^2 Z^2(k, t) / (2k+1)$$

где A_{km} – нечетные параметры разложения оператора КП.

Так для электронов $4f^4$ -конфигурации реализуется промежуточный тип связи, где волновые функции представляют собой линейные комбинации Рассел-

Саундерсовских состояний, то в выражении (26) следует брать эффективный матричный элемент. Его в этом случае можно представить как сумму матричных элементов по всем линейным комбинациям Рассел-Саундерсовских состояний, взятых с соответствующими весами:

$$\langle [\psi_1]J_2 \| U^{(t)} \| [\psi_2]J_2 \rangle = \sum_{\psi_1', \psi_2'} C_{\phi J_1}(\phi_1') C_{\psi_2 J_2}(\psi_2') \langle \psi_1' J_1 \| U^{(t)} \| \psi_2' J_2 \rangle \quad (27)$$

Так как матричные элементы $\langle \| U^{(t)} \| \rangle$ для данного иона Er^{3+} мало изменяются от одной среды к другой, то их можно считать неизменными.

Значения $\langle \| U^{(t)} \| \rangle^2$ для абсорбционных переходов из основного состояния ионов Er^{3+} и для переходов из возбужденных мультиплетов, в том числе для лазерных переходов, вычислены и табулированы. Для описания интенсивностей переходов, наблюдаемых в поглощении и люминесценции кристаллов с ионами Er^{3+} , в рассматриваемом приближении требуется набор из трех параметров Ω_t ($t=2, 4$ и 6). Эти параметры, как правило, подбираются по измеренным межмультиплетным интегральным коэффициентам поглощения. Результаты измерений времени жизни люминесценции ($\tau_{люм}$) кристаллов $Y_2O_2S : Er^{3+}$ для двух концентраций ионов активатора представлены в табл.1 [49]. Как следует из табл.1 $\tau_{люм}$ для уровней ${}^4I_{11/2}$ и ${}^4I_{13/2}$ меняется незначительно, в отличие от ${}^4S_{3/2}$

Таблица 1.

$\tau_{люм}$ метастабильных состояний ионов Er^{3+} в кристаллах Y_2O_2S различного состава (T=300 К)

| Состав | Концент. примеси ат. % | ${}^4S_{3/2}$ Мкс | ${}^4F_{9/2}$ Мкс | ${}^4I_{11/2}$ Мс | ${}^4I_{13/2}$ Мс |
|-------------------------|------------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| $Y_{1,94}Er_{0,06}O_2S$ | 3 | 25 | 106 | 2,75 | 6,0 |
| $Y_{1,88}Er_{0,12}O_2S$ | 6 | 10 | 100 | 2,62 | 4,6 |

С помощью измерений интегральных коэффициентов поглощения основных переходов ионов Er^{3+} , а также выражения

$$f_{ij}^{ed} = f_{ij} - f_{ij}^{md} \quad (22)$$

были определены силы осцилляторов электродипольных переходов в Y_2O_2S ($f_{эксн}^{ed}$) (табл.2)

В табл.2 также значения ($f_{расч}^{ed}$), рассчитанные по теории Джадда-Офельта при следующих параметрах интенсивности: $\Omega_2 = 1,97 \cdot 10^{-20}$, $\Omega_4 = 2,17 \cdot 10^{-20}$, $\Omega_6 = 0,58 \cdot 10^{-20} \text{ см}^{-2}$

для $Y_2O_2S - Er^{3+}$. Расчет проводился методом наименьших квадратов для ненормированной и нормированной системы уравнений (табл.2).

Таблица 2.

Силы осцилляторов для переходов в кристаллах оксисульфидов иттрия, активированных ионами Er^{3+} при 300 К

| Переход | $\lambda_{нм}$ | $f_{эксн}^{ed} 10^6$ | $f_{расч}^{ed} 10^6$ | $f_{расч}^{ed} \text{ норм} 10^6$ |
|----------------|----------------|----------------------|----------------------|-----------------------------------|
| ${}^4I_{15/2}$ | 1540 | 3,31 | 3,11 | 1,25 |
| ${}^4I_{13/2}$ | 992,5 | 0,90 | 1,61 | 0,58 |
| ${}^4I_{11/2}$ | 813,0 | 1,39 | 0,55 | 1,14 |
| ${}^4F_{9/2}$ | 660,0 | 4,55 | 5,06 | 5,34 |
| ${}^4S_{3/2}$ | 553,5 | 1,18 | 4,71 | 1,48 |
| ${}^2H_{11/2}$ | 524,4 | 8,85 | 8,81 | 9,57 |

В стеклах $La_2S_3 \cdot 3Ga_2S_3 - Er^{3+}$ определены значения силы осцилляторов на переходах с основного состояния в состояния ${}^4I_{9/2}$, ${}^4S_{3/2}$, ${}^4I_{13/2}$, ${}^4I_{11/2}$, ${}^4F_{9/2}$, а также параметры интенсивности и вероятности спонтанных переходов с уровней ${}^4I_{9/2}$, ${}^4S_{3/2}$, ${}^4F_{9/2}$ [64].

[1]. R.V. Alves, R.A. Buchanan, K.A. Wickersheim et al. Neodymium-activated lanthanum oxisulfide: a new high-gain laser material // Journal of applied physics, 1971, v.42, n. 8, p.3043 - 3048
 [2]. М.В. Глушков, А.А. Мамедов, А.М. Прохоров и др. Резонансное возбуждение Nd^{3+} в монокристалле полупроводника – Cd_2S_3 . // Письма в ЖЭТФ, 1980, т.31, вып.2, с. 114-117
 [3]. M.R. Brown, W.A. Shand The rare-earth doping of binary and ternary chalcogenides // Journal of

Materials Science, 1970, 5, p.790-795
 [4]. В.Л. Левшин, Н.В. Митрофанова, Л.А. Пахомычева и др. Влияние ширины запрещенной зоны на выход свечения $ZnS_xCdS_{1-x} - Tu^{3+}$ и Ho^{3+} фосфоров // Изв. АН СССР, 1969, т. XXXIII, №5, сер. физическая, с. 852- 857
 [5]. В.Л. Левшин, С.А. Фридман, В.А. Чихачева и др. Исследование передачи энергии от решетки ZnS

- к активатору редкоземельному элементу // Изв. АН СССР, 1966, т. XXX, №9, сер. физическая, с. 435 – 443
- [6]. З.А. Трапезникова О взаимодействии «голубых» и «самариевых» центров в фосфоре $ZnS - Sm(Cl)$ // Оптика и спектроскопия, 1959, т. IV, вып. 4, с. 485 – 490
- [7]. З.А. Трапезникова, В.В. Щаенко Некоторые оптические свойства новых цинк-сульфидных фосфоров, активированных редкоземельными элементами // ДАН СССР 1956, т. 106, №2, с. 230 – 232
- [8]. W.W. Anderson, S. Razi and D.J. Walsh Luminescence of Rare-Earth-activated Zinc Sulfide // J. Chem. Phys. 1965, 43, №4, p. 1153-1160
- [9]. G.Z. Zhong and F.J. Bryant Direct current electroluminescence and the neodymium luminescence centre in Nd – doped ZnS thin films // J. Phys. C: solid st. Phys 1980, 13, p. 4797-4804
- [10]. G.Z. Zhong and F.J. Bryant Laser phenomena in DCEL of $Zn : Cu : Nd : Cl$ thin films // Solid State Communications, 1981, vol 39, p. 907-911
- [11]. M.R. Brown, M.D. Martin and W.A. Shand The environment around Yb^{3+} in $CdIn_2S_4$ // J. Phys. C: Solid St. Phys., 1970, v.3, p. 1329-1334
- [12]. M.R. Brown, R.G. Roots and W.A. Shand Energy levels of Er^{3+} in $CdIn_2S_4$ // J. Phys. C: Solid St. Phys. 1970, v.3, p. 1323-1328
- [13]. M.R. Brown and W.A. Shand The excitation mechanisms of rare earth emissions in the thioindates // J. Phys. C: Solid St. Phys., 1971, v.4, p. 83-92
- [14]. Leiss M. Nd^{3+} photoluminescence in semiconducting binary sesquisulfide crystals of La, Cd and Y // J. Phys. C: Solid St. Phys. 1980, 13, p. 151-157
- [15]. E-G. Scharmer, M. Leiss M. and, G. G. Huber Efficient energy transfer from band excitation to Nd^{3+} in $-La_2S_3 - Nd, Ce$ // J. Phys. C: Solid St. Phys. 1982, 15, p. 1071-1076
- [16]. А.А. Каминский, С.Э. Саркисов, Нзюк Чан и др. Фотолюминесценция ионов Nd^{3+} в широкозонном сульфиде La_2S_3 // Неорганические материалы, т. 16, №8, 1980. с. 1333-1345
- [17]. Y. Nakanishi, Y. Hatanaka, H. Nakajima et al. Preparation of $SrGa_2S_4 - Ce$ thin films for low-energy cathodoluminescence // Journal of luminescence, 2000, v. 87, p. 1146 -1148
- [18]. Ф.А. Казымова, Б.Г. Тагиев, О.Б. Тагиев и др. Термолюминесценция кристаллов $EuGa_2S_4$ $EuGa_2S_4 - Er$ / Труды VII международной конференции по опто-, наноэлектронике, нанотехнологии и микросистемы. Ульяновск, 2005, с. 192
- [19]. C. Barthou, P. Benalloul, B. Tagiev et al. Energy transfers between Eu^{2+} and Er^{3+} in $EuGa_2S_4 - Er^{3+}$ // J. Phys: Condens. Matter, 2004, 16, p. 8075-8084
- [20]. C. Chartier, R. Jabbarov, B. Tagiev et al. Raman investigation of orthorhombic $M^{II}Ga_2(S, Se)_4$ compounds // J. Phys.: Condens. Matter., 2002, 14, 13693 – 13703
- [21]. B.G. Tagiev, O.B. Tagiev, Abushev et al. Photoluminescence of Ce and Pr codoped Calcium Thiogallate / Proceedings for 15th International Conference on Ternary and Multinary Compounds, Kyoto, Japan, 2006, p. 8
- [22]. Tagiev B.G., Tagiev O.B., Dzhabbarov R.B. et al. Photoluminescence of rare-earth-doped $Ca_4Ga_2S_7$ // Inorganic Materials, 2001, v.37, N.12, p. 1220-1223
- [23]. A. Garcia, C. Fouassier, P. Dougier Photo and cathodoluminescent properties of erbium – doped thiogallates // J. Electrochem. Soc. 1982, v. 129, N:9, p. 2063 - 2069
- [24]. A. Garcia, F. Guillen, C. Fouassier Charge transfer excitation of the $Nd^{3+}, Sm^{3+}, Dy^{3+}, Ho^{3+}, Er^{3+}$ and Tm^{3+} emission in $CaGa_2S_4$ // J. of Lum. 1985, v.33, p. 15 – 27
- [25]. A. Garcia, R. Ibanez, C. Fouassier, P. Hagenmuller Influence of the charge transfer state on the luminescence characteristics of Er^{3+} in alkaline – earth thiogallates MGa_2S_4 // J. of Lum. 1984, v. 29, p. 389 - 398
- [26]. R. Ibanez, P. Graverean, A. Garcia. Structural study of $NaNdGa_4S_8$, a luminescent material with low – concentration quenching // J. of Solid State Chem., 1988, v. 73, Issue 1, p. 252 – 258
- [27]. M.C. Nostrand, R.H. Page, S.A. Payne et al. Room temperature $CaGa_2S_4 : Dy^{3+}$ laser action at 2,43 and 4,31 μm and $KPb_2Cl_5 - Dy^{3+}$ laser action at 2,43 μm // Advanced Solid-State lasers, 1999, v 26, p. 441-449
- [28]. R. Reisfeld, A. Bornstein, J. Bodenheimer et al. Radiative and multiphonon relaxation of Ho^{3+} in Chalcogenide glasses of the composition $3Al_2S_3 \cdot La_2S_3$ and $3Ga_2S_3 \cdot La_2S_3$ // Journal of Luminescence 1979, 18/19, p. 253-256
- [29]. F. Auzel, J-C. Michel, J. Flahaut Comparaison des forces d'oscillateurs et sections efficaces laser de verres oxysulfure, sulfure et oxydes dopes an neodyme trivalent // Comptes rendus 291, 1980, serie C, №1, 21-24
- [30]. Е.М. Зобов, А.А. Бабаев, В.В. Соколов и др. Фотолюминесценция стекол на основе халькогенидов лантана // Неорганические материалы, 1998, том 34, №5, с. 632-634
- [31]. А.А. Бабаев, Е.М. Зобов, В.В. Соколов и др. Фотолюминесценция и особенности возбуждения

- ионов Nd^{3+} в стеклах $(La_{0,97}Nd_{0,03})_2S_3 \cdot 2Ga_2O_3$. // Физика и Техника полупроводников, 2002, т.36, вып.11, с.1327-1331
- [32]. К.Р. Аллахвердиев, А.А. Камарзин, А.А. Мамедов, Соколов В.В. Процессы возбуждения и релаксации ионов Nd^{3+} в $La_2S_3 \cdot 2Ga_2S_3$ // Тезисы докладов IV Всесоюзной конференции по физике и химии редкоземельных полупроводников. Новосибирск, 1987, с.171
- [33]. А.А. Мамедов, М.А. Ногинов, В.А. Смирнов, В.В. Соколов, И.А. Щербаков Использование сульфидных стекол как активных сред неодимовых лазеров с диодной накачкой // Физика и химия стекла, 1991, т.17, №3, с.446-450
- [34]. Т.Т. Басиев, К.И. Исмаилов, А.А. Мамедов, В.А. Смирнов, В.В. Соколов Люминесценция ионов Nd^{3+} с уровней ${}^2K_{13/2} + {}^2G_{9/2} + {}^4G_{7/2}$ в сульфидных стеклах // Физика и химия стекла, 1992, т.18, № 2, с.173-177
- [35]. А.А. Мамедов, В.А. Смирнов Оптические центры Nd^{3+} в кристаллах оксисульфида лантана // ФТТ, 1992, т.34, №6, с.1850-1854
- [36]. Г.И. Абуталыбов, И.И. Абдуллаев, С.А. Лозицкий, А.А. Мамедов Излучательные и внутрицентровые безызлучательные переходы с ${}^2K_{13/2} + {}^4G_{3/2} + {}^4G_{7/2}$ уровня иона Nd^{3+} в сульфидных стеклах // Материалы Международной конференции по физике электронных материалов. Калуга, 2002, с.118
- [37]. Г.И. Абуталыбов, И.И. Абдуллаев, С.А. Лозицкий, А.А. Мамедов. Колебательные спектры сульфидов редкоземельных металлов состава La_2S_3 // Материалы научной конференции посвященной 80-летию Президента Республики Азербайджана Алиева Гейдара Алирза оглы. Баку, 2003, с. 26-31
- [38]. Г.И. Абуталыбов, И.И. Абдуллаев, С.А. Лозицкий, А.А. Мамедов // Влияние полупроводниковых свойств матрицы на спектрально-люминесцентные свойства ионов Nd^{3+} в монокристаллах $\gamma - La_2S_3$. Материалы Международной конференции посвященной 85-летию академика Г.Б. Абдуллаева. Баку, 2003, ч.2, с.50-52
- [39]. G.I. Abutalibov, I.I. Abdullayev, S.A. Lozitskiy, A.A. Mamedov The spectrums of infrared reflection and combinational dispersion of light in oxide-sulphide of lanthanum crystals // Fizika, 2003, v.IX, №3-4, p.6-10
- [40]. Абуталыбов Г.И., Мамедов А.А. Оптические центры Er^{3+} в кристаллах оксисульфида иттрия // «Ученые записки НАА», 2004, т.6, №4, с.149-157
- [41]. G.I. Abutalibov, A.A. Mamedov The lanthanum oxysulfides, activated by neodymium ions are perspective crystals for the miniature lasers // Fizika, 2004, v.X, №4, p.5-7
- [42]. Г.И. Абуталыбов, А.А. Мамедов Определение вероятностей переходов Nd^{3+} в кристаллах La_2O_2S // Доклады Национальной Академии Наук Азербайджана. 2004, т.LX, №1-2, с.84-89
- [43]. Г.И. Абуталыбов, В.З. Гасымов, А.А. Мамедов Селективное лазерное возбуждение ионов неодима в оксисульфидах иттрия // Доклады Национальной Академии Наук Азербайджана. 2004, т.LX, №3-4, с.68-71
- [44]. G.I. Abutalibov, A.A. Mamedov The perspective of the semiconductor glasses, as the active medium for the active medium for the miniature laser // Fizika, 2004, v.X, №4, p.13-17
- [45]. Г.И. Абуталыбов, В.З. Гасымов, А.А. Мамедов Спектрально-люминесцентные свойства ионов Er^{3+} в полупроводниковых стеклах $La_2S_3 \cdot 3Ga_2S_3$ //Изв. НАНА, 2005, v.XXV, №5, p.27-32
- [46]. Г.И. Абуталыбов, В.З. Гасымов, А.А. Мамедов Колебательные спектры кристаллов $Y_2O_2S - Er^{3+}$ // Изв. НАНА, 2005, v.XXV, №2, p.25-32
- [47]. Г.И. Абуталыбов, В.З. Гасымов, С.А. Лозицкий, А.А. Мамедов Интерпретация электронных спектров ионов неодима в кристаллах оксисульфида лантана с помощью теории кристаллического поля // Изв. НАНА, 2005, v.XXV, №2, p.110-116
- [48]. Г.И. Абуталыбов, В.З. Гасымов, А.А. Мамедов Интерпретация электронных спектров эрбия в Y_2O_2S с помощью теории кристаллического поля // «Ученые записки НАА», 2005, т.7, №2, с.121-123
- [49]. Г.И. Абуталыбов, А.А. Мамедов Интенсивности переходов Er^{3+} в кристаллах Y_2O_2S // «Ученые записки НАА», 2005, т.7, №2, с.48-57
- [50]. Г.И. Абуталыбов, А.А. Мамедов Идентификация спектров излучения неодима из верхних возбужденных состояний в кристаллах $\gamma - La_2S_3$, в сульфидных и оксосульфидных стеклах // Материалы Международной конференции «Fizika - 2005» посвященной 60-летию Института Физики Национальной Академии Наук Азербайджана. Баку, 2005, с.771-775
- [51]. А.А. Мамедов Возбуждение ионов Nd^{3+} в полупроводниковых матрицах при оптической накачке зона-зона // Изв. НАНА, 2006, v.XXVI, №2, p.9-14
- [52]. Г.И. Абуталыбов, А.А. Мамедов Исследование процессов переноса энергии в кристаллах $\gamma - La_2S_3 - Nd^{3+}$ и $La_2O_2S - Nd^{3+}$ // Изв. НАНА, 2006, v.XXVI, №2, p.62-71
- [53]. G.I. Abutalibov, A.A. Mamedov Putting out of luminescence of Nd^{3+} ions in semiconductor glasses // Fizika, 2005, v.XI, №4, p.47-53
- [54]. А.А. Мамедов The influence of semiconductor properties of the base on luminescence damping kinetics of neodymium level ${}^4F_{3/2}$ in the crystals

- $\gamma - La_2S_3$, sulphide, oxo- sulphide and sulphide-oxide glasses // Fizika, 2006, v.XII, №1-2, p.65-68
- [55]. *G.I. Abutalibov, D.I. Guseynov, A.A. Mamedov.* Concentration quenching of luminescence of of neodymium ions in $La_2S_3 \cdot 2Ga_2S_3$ glass // Fizika, 2006, v.XII, №4, p.22-25
- [56]. *Д.И. Гусейнов, А.А. Мамедов, Г.И. Абуталыбов* Люминесценция ионов Nd^{3+} с уровней $^4F_{5/2} + ^2H_{9/2}$ в стекле $La_2S_3 \cdot 2Ga_2S_3$ // Изв. НАНА, 2007, v.XXVII, №2, p.35-37
- [57]. *Г.И. Абуталыбов, А.А. Мамедов* Кинетика безызлучательной релаксации возбуждений с верхнего лазерного уровня неодима $^4F_{3/2}$ в стекле $La_2S_3 \cdot 2Ga_2S_3$ // Физика и химия стекла, 2007, т.33, №6, с.902-906
- [58]. *Г.И. Абуталыбов, А.А. Мамедов* Температурное опустошение верхнего лазерного $^4F_{3/2}$ в стекле $La_2S_3 \cdot 2Ga_2S_3$ // Физика и химия стекла, 2007, т.33, №6, с.907-909
- [59]. *A.A. Mamedov* Spectroscopic properties of neodymium ions in $\alpha - Gd_2S_3$ single crystals // Fizika, 2008, v.XIV, №2, p.31-32
- [60]. *G.I. Abutalibov, D.I. Guseynov, A.A. Mamedov.* Stark state structure $^4I_{9/2}$ of Nd^{3+} ion in $\gamma - La_2S_3$ crystal at selective laser excitation // Fizika, 2008, v.XIV, №2, p.64-65
- [61]. *Г.И. Абуталыбов, Д.И. Гусейнов, А.А. Мамедов* Перенос энергии между ионами Nd^{3+} в кристаллах $\gamma - La_2S_3$ и La_2O_2S // Труды Пятой Международной Конференции «Актуальные проблемы физики», Баку, 2008, с. 50-52
- [62]. *G.I. Abutalibov, D.I. Guseynov, A.A. Mamedov.* The spectroscopy of $\gamma - La_2S_3$ crystals activated by Nd^{3+} ions // UK Semiconductors 2008, UK Edinburg, 2008, p. F-P-1
- [63]. *G.I. Abutalibov, D.I. Guseynov, A.A. Mamedov* The luminescence centers Nd^{3+} ions in La_2O_2S and Y_2O_2S single crystals // 16th International Conference on Ternary and Multinary Compounds, Germany, Berlin, 2008, p. ID 70
- [64]. *Г.И. Абуталыбов, Д.И. Гусейнов, А.А. Мамедов* Спектрально-люминесцентные свойства ионов Nd^{3+} в полупроводниковых стеклах состава $La_2S_3 \cdot 2,3Ga_2S_3$ // Сборник трудов VI Международной конференции «Аморфные и микрокристаллические полупроводники» Санкт-Петербург, 2008, с.219-220
- [65]. *G.I. Abutalibov, G.I. Guseinov, A.A. Mamedov* Cathodoluminescence of Nd^{3+} ions in $\gamma - La_2S_3$, La_2O_2S and La_2O_2 compounds // Conference Proceedings Forth Conference on Technical and Physical Problems of Power Engineering, Pitesti, Romania, 2008, p. IV 11-12
- [66]. *G.I. Abutalibov, G.I. Guseinov, A.A. Mamedov* Cathodoluminescence of Nd^{3+} ions in $\gamma - La_2S_3$, La_2O_2S and La_2O_2 compounds // Georgian engineering news, 2008, №3, p.61-62.