



Beynəlxalq Konfrans "Fizika-2005" International Conference "Fizika-2005" Международная Конференция "Fizika-2005"

7 - 9
iyun
June 2005
Июнь

səhifə
№203 page 771-774
стр.

Bakı, Azərbaycan

Baku, Azerbaijan

Баку, Азербайджан

ИДЕНТИФИКАЦИЯ СПЕКТРОВ ИЗЛУЧЕНИЯ НЕОДИМА ИЗ ВЕРХНИХ ВОЗБУЖДЕННЫХ СОСТОЯНИЙ В КРИСТАЛЛАХ $\gamma - La_2S_3$, В СУЛЬФИДНЫХ И ОКСОСУЛЬФИДНЫХ СТЕКЛАХ

АБУТАЛЫБОВ Г.И., МАМЕДОВ А.А.

*Институт Физики
Национальной Академии Наук Азербайджана
Баку 370143 Азербайджан, interservis @ azerin.com*

Проведена идентификация спектров излучения неодима из верхних возбужденных состояний в кристаллах $\gamma - La_2S_3$, в сульфидных и оксосульфидных стеклах.

В спектрах излучения неодима в кристалле $\gamma - La_2S_3$ и в исследованных нами полупроводниковых стеклах, наряду с переходами из состояния $^4F_{3/2}$ на уровни основного терма 4I_J , обычно наблюдающимися в спектрах люминесценции [1], имеет место еще целый ряд полос излучения. Таким образом, возникает задача идентификации спектров излучения неодима. Наблюдение разгорания люминесценции Nd^{3+} на переходах $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_J$ в кристалле $\gamma - La_2S_3$ и в исследованных нами полупроводниковых стеклах при стоксовом возбуждении, а также сопоставление обнаруженных спектров излучения с резонансными спектрами с учетом отсутствия стоксова сдвига для $4f$ -переходов приводит к выводу о том, что в кристалле $\gamma - La_2S_3$ и в сульфидных и в оксосульфидных стеклах имеет место излучение из состояний, расположенных выше уровня $^4F_{3/2}$.

Проанализируем временные эволюции населенности возбужденных состояний неодима в рамках четырехуровневого приближения. На рисунке 1 цифрой 1 обозначен терм $^4I_{9/2}$, 2 - $^4I_{11/2}$, 3 - $^4F_{3/2}$, 4 - верхних состояния, условно объединенные в одно. Населенности состояний определяется из решения следующих кинетических уравнений

$$\dot{N}_i = \sum_j (N_j P_{ji} - N_i P_{ij}), \quad (1)$$

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

$$P_{ij} = A_i \beta_{ij} + W_{ij}, \quad (2)$$

Здесь $A_i \beta_{ij}$ и W_{ij} - скорости, характеризующие изменения N_i вследствие спонтонных и безызлучательных оптических переходов; β_{ij} - коэффициент ветвления для излучательных переходов с i - го мультиплета.

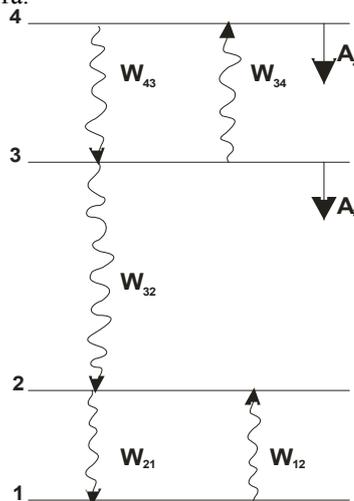


Рис.1. Четырёхуровневая аппроксимация схемы уровней Nd^{3+}

При записи системы уравнений (1) в окончательном виде учтем также, что безызлучательная релаксация в каналах $4 \Leftrightarrow 1, 4 \Leftrightarrow 2$, и $3 \Leftrightarrow 2$ пренебрежимо мала вследствие больших энергетических зазоров между соответствующими состояниями, а в каналах $2 \Leftrightarrow 1$

и $4 \Leftrightarrow 3$ незначительна, наоборот, излучательная релаксация. Тогда система уравнений, описывающая процессы, происходящие в условиях импульсных возбуждений, запишется:

$$\begin{aligned} \dot{N}_1 &= -N_1 W_{12} + N_2 W_{21} + N_3 A_3 \beta_{31} + N_4 A_4 \beta_{41} \\ \dot{N}_2 &= N_1 W_{12} - N_2 W_{21} + N_3 A_3 \beta_{32} + N_4 A_4 \beta_{42} \\ \dot{N}_3 &= -N_3 W_{34} - N_3 \frac{1}{\eta_1} A_3 + N_4 W_{43} \\ \dot{N}_4 &= N_3 W_{34} - \frac{1}{\eta} N_4 W_{43} \end{aligned} \quad (3)$$

где $\eta = \frac{W_{43}}{W_{43} + A_4}$ - эффективность возбуждения и

$$\eta_1 = \frac{A_3}{A_3 + W_{32}} - \text{квантовый выход люминесценции.}$$

С учетом того, что в исследованных нами полупроводниковых матрицах квантовый выход люминесценции с уровня ${}^4F_{3/2}$ приблизительно равны единице, уравнения для населенностей уровней 3 и 4 для импульсных и стационарных возбуждений на переходе $1 \rightarrow 4$ будет:

$$\begin{aligned} \dot{N}_3 &= -N_3 W_{34} - N_3 A_3 + N_4 W_{43} \\ \dot{N}_4 &= N_3 W_{34} - N_4 W_{43} - N_4 A_4 \\ N_3(0) &= 0, N_4(0) = N_{40} \\ 0 &= -N_3 W_{34} - N_3 A_3 + N_4 W_{43} \\ 0 &= N_3 W_{34} - N_4 W_{43} - N_4 A_4 + q \end{aligned} \quad (4)$$

Здесь q - количество квантов света, поглощаемых в единицу времени на переходе $1 \rightarrow 4$. Будем считать, что выполняются соотношения:

$$W_{43} \gg A_3, A_4$$

Тогда для населенностей N_4 и N_3 получим:

$$N_3 \approx N_{40} \frac{W_{43}}{W_{43} + W_{34}} \left[e^{-\frac{A_3 W_{43} + A_4 W_{34}}{W_{34} + W_{43}} t} - e^{-(W_{43} + W_{34})t} \right] \quad (6)$$

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

при импульсном возбуждении, и

$$N_3 = \frac{q W_{43}}{(A_4 + W_{43})(A_3 + W_{34}) - W_{34} W_{43}} \approx \frac{q W_{43}}{A_3 W_{43} + A_4 W_{34}} \quad (7)$$

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

при стационарном возбуждении. Видно, что при выполнении условия $\frac{W_{34}}{W_{43}} \ll 1$, что соответствует

$\Delta E_{43} \gg kT$, интенсивность стационарной люминесценции (при $A_3 \sim A_4$) с верхних состояний, пропорциональная их населенности, будет незначительной по сравнению с интенсивностью люминесценции на переходах с уровней 3. При импульсном возбуждении $\Delta t_u \ll W_{43}^{-1}$ за промежутки времени $\Delta t \sim W_{43}^{-1}$ между уровнями 3 и 4 устанавливается больцмановское распределение населенностей, и распад будет идти со скоростью $W = \frac{A_3 W_{43} + A_4 W_{34}}{W_{43} + W_{34}}$. 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 $0 < t < W_{43}^{-1}$, предшествующим установлению больцмановского распределения между 3 и 4 состояниями, что и обуславливает интенсивную люминесценцию из состояния 4 при временах $t < W_{43}^{-1}$. Для проведения идентификации нами 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.

Сначала идентифицируем спектры излучения $\gamma - La_2S_3 - Nd^{3+}$. Эффект реабсорбции резонансного излучения иллюстрируется рисунком 2. Видно, например, что резонансные компоненты имеют место в области 600 и 900 нм.

Анализ температурных зависимостей спектров излучения показал, что переходы между различными мультиплетами накладываются друг на друга. Такое положение имеет место, например, в области 600 нм, где резонансный переход ${}^4G_{5/2}, {}^2G_{7/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ накладывается на нерезонансный переход ${}^4G_{7/2}, {}^2G_{9/2}, {}^2K_{13/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$.

Указанными выше методами была проведена полная идентификация межмультиплетных переходов, наблюдаемых в спектрах излучения. Результаты сведены в таблицу 1. Нумерация групп линий приведена на рисунке 2, а их спектроскопическая идентификация дана в таблице 1. Видно, что группы линий 1, 3, 5 и 7 представляют собой суперпозицию нескольких переходов.

Проведем идентификацию спектров излучения $La_2S_3 \cdot 2Ga_2S_3 - Nd^{3+}$. Спектры, полученные методом спектроскопии с временным разрешением, показывают, что свечение с верхних состояний, наблюдающееся в области 600; 660 и 677 нм, относятся к переходам с одного и того же уровня, поскольку при изменении времени задержки отношение их интенсивностей не меняется (рис.3).

При возбуждении ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^2G_{7/2}, {}^4G_{5/2}$ вышеуказанные линии в спектре излучения не наблюдались. Это обстоятельство позволяет отнести линии в области ~ 600 нм к переходам

${}^4G_{7/2}, {}^2G_{7/2}, {}^2K_{13/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ а в области $\sim 660; \sim 677$ нм – к переходам ${}^4G_{7/2}, {}^2G_{9/2}, {}^2K_{13/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$. При больших временах задержки при $T=300$ К и в кристаллах, и в стеклах люминесценция наблюдалась только на переходе ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_J$.

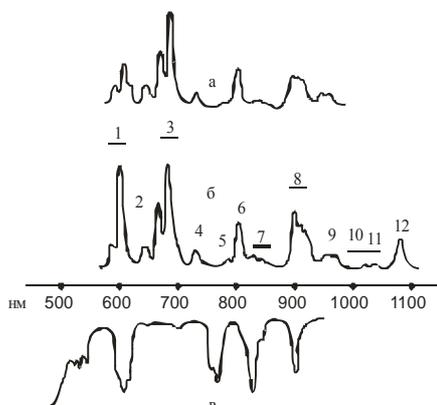


Рис.2. Оптические спектры кристаллов $\gamma\text{-La}_2\text{S}_3\text{-Nd}^{3+}$ (0,9%) при $T=300$ К, время задержки записи спектра люминесценции 5мксек, длительность стробирующего импульса 0,5 мксек; а) Спектр люминесценции образца высокой оптической плотностью; б) Спектр люминесценции образца высокой оптической плотностью; цифрами пронумерованы переходы спектроскопическая идентификация которых приведена в таблице 1. В) Спектр погашения.

В стеклах $\text{La}_2\text{S}_3 \cdot 2\text{Ga}_2\text{O}_3 - \text{Nd}^{3+}$ свечение с верхних уровней не регистрировалось вплоть до времени задержки $t_3 \leq 10^{-6}$ сек, что, как уже указывалось, связано с быстрой безызлучательной релаксацией энергии возбуждения на метастабильный уровень.

В спектрах стационарной люминесценции сульфидных и оксосульфидных стекол, возбуждаемых светом аргонового лазера ($\lambda_B = 0,5145 \text{ мкм}$), наряду с линиями, связанными с переходами ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_J$ наблюдалось слабое свечение, соответствующее переходам с короткоживущего состояния ${}^4K_{13/2} + {}^2G_{9/2} + {}^4G_{7/2}$ на уровни ${}^4I_{11/2}, {}^4I_{13/2}, {}^4I_{15/2}$ (рис.4).

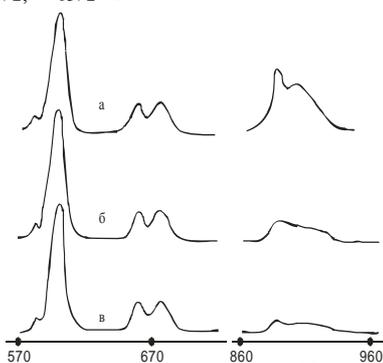


Рис.3. Спектры люминесценции кристалла $\gamma\text{-La}_2\text{S}_3\text{-Nd}^{3+}$ (0,9%) $T=300$ К при $\lambda = 0,53$ мк

а) $\lambda = 1$ мксек б) $\lambda = 5$ мксек в) $\lambda = 10$ мксек

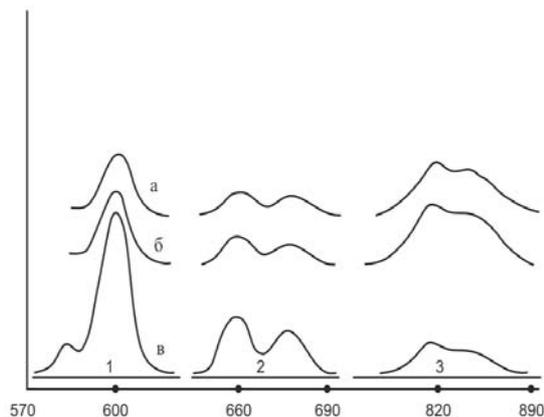


Рис.8. Спектры люминесценции соответствующие переходам

1 - ${}^4K_{13/2} + {}^2G_{9/2} + {}^4G_{7/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$
2 - ${}^4K_{13/2} + {}^2G_{9/2} + {}^4G_{7/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ 3 - ${}^4K_{13/2} + {}^2G_{9/2} + {}^4G_{7/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ Nd^{3+}

при возбуждении светом с длиной волны $\lambda = 0,5145$ мкм

а - 0,004 Nd_2O_3 - 0,996 La_2O_3 - 3 Ga_2S_3

б - 0,004 Nd_2S_3 - 0,996 La_2S_3 - 3 Ga_2S_3

в - 0,003 Nd_2S_3 - 0,997 La_2S_3 - 2,3 Ga_2S_3

Отметим, что в сульфидооксидных стеклах линии, связанные с переходами ${}^4K_{13/2} + {}^2G_{9/2} + {}^4G_{7/2} \rightarrow {}^4I_{11/2,13/2}$ не наблюдались.

При повышении температуры до ~ 600 К в $\gamma\text{-La}_2\text{S}_3 - \text{Nd}^{3+}$ и $\text{La}_2\text{S}_3 \cdot 2\text{Ga}_2\text{O}_3 - \text{Nd}^{3+}$ на больших временах задержки наблюдались линии, связанные с переходами не только с ${}^4F_{3/2}$, но и с уровнями ближайших мультиплетов ${}^4F_{5/2}, {}^2H_{9/2}$, причем отношение интенсивностей полос не менялось во времени, т. е. распад возбужденных состояний происходил с одинаковой скоростью (рис.5). Это подтверждалось и прямыми кинетическими измерениями (рис.6).

Населенность состояний ${}^4F_{3/2}(N_3)$ и ${}^4F_{5/2}, {}^2H_{9/2}(N_4)$ при импульсном возбуждении на переходе $1 \rightarrow 4(1 - {}^4I_{9/2})$ в рамках четырехуровневого приближения, описывается формулами (6).

При $t \gg W_{43}^{-1}$ получаем

$$\frac{N_4}{N_3} \approx \frac{W_{34}}{W_{43}} = e^{-\frac{\Delta E_{43}}{kT}}$$

Если $kT \sim \Delta E_{43}$, населенность уровней 4 и 3, равно как и интенсивности люминесценции (при $A_3 \sim A_4$) на переходах $4 \rightarrow 1$ и $3 \rightarrow 1$, будут сравнимы при всех $t_3 \gg W_{43}^{-1}$. Распад обоих возбужденных состояний происходит, как уже указывалось, со скоростью

$$W = \frac{W_{34}A_4 + W_{43}A_3}{W_{34} + W_{43}} = \frac{A_3 + A_4 e^{-\Delta E_{43}/kT}}{1 + e^{-\Delta E_{43}/kT}}$$

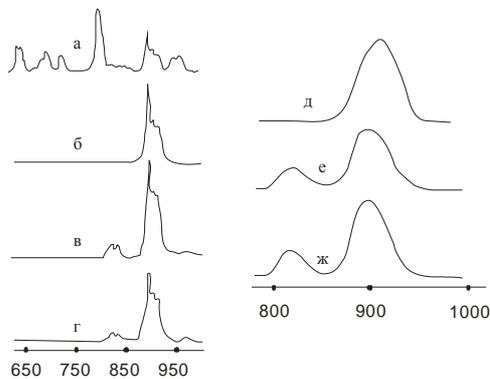


Рис.5. Спектры излучения кристалла $\gamma - La_2S_3 - Nd^{3+}$ (0,9%) а) $\tau = 5$ мкс, $T=300$ К; б) $\tau = 50$ мкс, $T=300$ К; в) $\tau = 50$ мкс, $T=575$ К; г) $\tau = 100$ мкс, $T=573$ К; и стекла $La_2S_3 \cdot 2Ga_2O_3 - Nd^{3+}$ (1,2%) д) $\tau = 5$ мкс, $T=300$ К; е) $\tau = 50$ мкс, $T=573$ К; ж) $\tau = 100$ мкс, $T=573$ К.

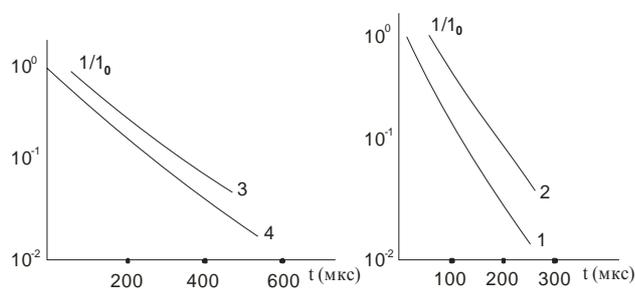


Рис.6. Кривые распада возбужденных состояний ${}^4F_{3/2}$ и ${}^4F_{3/2} + {}^2H_{9/2}$ в кристалле $\gamma - La_2S_3 - 0,9\% Nd^{3+}$ (2 и 1) и в стекле $La_2S_3 \cdot 2Ga_2O_3 - 1,2\% Nd^{3+}$ (3 и 4) при $T=600$ К

В случае $A_4 \gg A_3$ с ростом температуры W растет. С этим обстоятельством может быть связано экспериментально наблюдаемое уменьшение времени жизни τ (${}^4F_{3/2}$, ${}^4F_{5/2}$, ${}^2H_{9/2}$) при высоких температурах (рис.6). Другим возможным объяснением данного факта может быть ускорение распада возбужденных состояний за счет температурного роста вероятностей безызлучательных переходов при взаимодействии $Nd - Nd$. Очевидно, что с заселением уровней ${}^4F_{5/2}$, ${}^2H_{9/2}$, обеспечивающих дополнительные каналы переноса, а также в связи с температурной стимуляцией нерезонансных процессов передачи энергии, с ростом температуры будут возрастать и донор-донорные (C_{DD}), и донор-акцепторные (C_{DA}) взаимодействия $Nd - Nd$. В соответствии с этим кривые распада возбужденных состояний ${}^4F_{3/2}$, ${}^4F_{5/2}$, ${}^2H_{9/2}$, в образцах с малой концентрацией Nd^{3+} , бывшие экспоненциальными при 295К, когда вероятности

тушащих взаимодействий были малы по сравнению с излучательными, могут стать неэкспоненциальными при повышении температуры, что и наблюдается экспериментально (рис.6).

ТАБЛИЦА 1

Номер	Переход
1	${}^2K_{13/2}; {}^4G_{7/2}; {}^2G_{9/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ ${}^4G_{5/2}; {}^2G_{7/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$
2	${}^2H_{11/2} \leftrightarrow {}^4I_{9/2}$
3	${}^2K_{13/2}; {}^4G_{7/2}; {}^2G_{9/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ ${}^2G_{7/2}; {}^4G_{5/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ ${}^4F_{9/2} \leftrightarrow {}^4I_{9/2}$
3'	${}^2G_{7/2}; {}^4G_{5/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ ${}^4F_{9/2} \leftrightarrow {}^4I_{11/2}$
3''	${}^4F_{9/2} \leftrightarrow {}^4I_{9/2}$
4	${}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$
5	${}^2K_{13/2}; {}^4G_{7/2}; {}^2G_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ ${}^2G_{7/2}; {}^4G_{5/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$
6	${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$
7	${}^2H_{9/2}; {}^4F_{5/2} \leftrightarrow {}^4I_{11/2}$ ${}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$
8	${}^4F_{3/2} \leftrightarrow {}^4I_{9/2}$
9	${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$
10	${}^2H_{9/2}; {}^4F_{5/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$
11	${}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$
12	${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$

При $kT \sim \Delta E_{43}$ становится возможной также регистрация свечения с уровней ${}^4F_{5/2}$, ${}^2H_{9/2}$ при стационарном возбуждении. Действительно, в этом случае населенности N_4 и N_3 связаны:

$$\frac{N_4}{N_3} = \frac{W_{34} + A_3}{W_{43}} \approx e^{-\frac{\Delta E_{43}}{kT}}$$

$$(W_{34} \sim W_{43} \gg A_3)$$

и при $A_3 \sim A_4$ интенсивности свечения в каналах $4 \rightarrow 1$ и $3 \rightarrow 1$ сравнимы.

Таким образом, возможность регистрации свечения с верхних уровней Nd^{3+} может определяться двумя механизмами: малой скоростью безызлучательной релаксации энергии возбуждения из верхних состояний в метастабильное и температурным подзаселением верхних состояний. В кристалле $\gamma - La_2S_3 - Nd^{3+}$, в сульфидных и оксосульфидных стеклах имеют место оба механизма, а в сульфидо-оксидном стекле-только последний.

[1]. А.А.Каминский. Лазерные кристаллы. М., «Наука», 1975.