

# Фотолюминесценция и особенности возбуждения ионов $Nd^{3+}$ в стеклах $(La_{0.97}Nd_{0.03})_2S_3 \cdot 2Ga_2O_3$

© А.А. Бабаев<sup>¶</sup>, Е.М. Зобов, В.В. Соколов, А.Х. Шарапудинова

Институт физики Дагестанского научного центра Российской академии наук,  
367003 Махачкала, Россия

(Получена 2 апреля 2002 г. Принята к печати 11 апреля 2002 г.)

Проведены комплексные исследования спектрального распределения фотолюминесценции, спектров ее возбуждения и спектров оптического пропускания в стеклах состава  $La_2S_3 \cdot 2Ga_2O_3$  и  $(La_{0.97}Nd_{0.03})_2S_3 \cdot 2Ga_2O_3$ .

Установлено, что при возбуждении стекол светом из полосы фундаментального поглощения основным каналом передачи энергии от матрицы ионам  $Nd^{3+}$  является излучательный. Центром-сенситизатором является кислород с уровнем  $E_c - 2.0$  эВ.

Структурное разупорядочение стеклянной матрицы увеличивает вариацию величин расщепления уровней мультиплетов  $4f$ -электронных состояний иона  $Nd^{3+}$ , что способствует ускорению процессов безызлучательной релаксации электронов из возбужденных состояний на лазерный уровень  ${}^4F_{3/2}$ .

Стекла  $(La_{0.97}Nd_{0.03})_2S_3 \cdot 2Ga_2O_3$  можно отнести к перспективным лазерным материалам для получения стимулированного излучения ионов  $Nd^{3+}$  при оптической накачке в полосе фундаментального поглощения стекла.

Технологические работы по синтезу и выращиванию высокоэффективных люминофоров на основе полупроводниковых сульфидов и окисульфидов редкоземельных элементов (РЗЭ) преследует цель — создание нового класса активных сред лазеров с различными вариантами накачки [1–5]. Достижению этой цели способствуют и исследования, в которых прослеживается связь между составом материала, квантовым выходом люминесценции и природой центров, ответственных за излучательную рекомбинацию.

Интерес к кристаллам  $\gamma$ - $La_2S_3$ , легированным  $Nd^{3+}$ , как к перспективным активным элементам лазеров [2,6–8], был вызван тем, что существует возможность нетрадиционного для лазеров оптического возбуждения полупроводниковой матрицы светом, соответствующим фундаментальному поглощению с последующей передачей энергии активной примеси. Эти исследования показали:

1. Оптическое возбуждение ионов  $Nd^{3+}$  (основные лазерные переходы  ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ ,  ${}^4I_{11/2}$ ) в полосе фундаментального поглощения  $\gamma$ - $La_2S_3$  является мало эффективным. Квантовый выход при концентрации ионов  $Nd^{3+}$   $C_A \approx 1\%$  составляет  $5 \pm 3\%$ . Поиск иона-сенситизатора, который мог бы эффективно передавать энергию возбуждения ионам  $Nd^{3+}$ , показал, что коэффициент передачи энергии, излучаемой ионами  $Se^{3+}$ , в кристаллах может достигать 0.7 [2]. Однако этот процесс протекает только при низких температурах.

2. Наблюдаются аномально большие времена релаксации энергии из верхних возбужденных состояний на лазерный уровень  ${}^4F_{3/2}$  иона  $Nd^{3+}$ , что сопровождается излучением из вышележащих состояний и нежелательно для лазерных материалов.

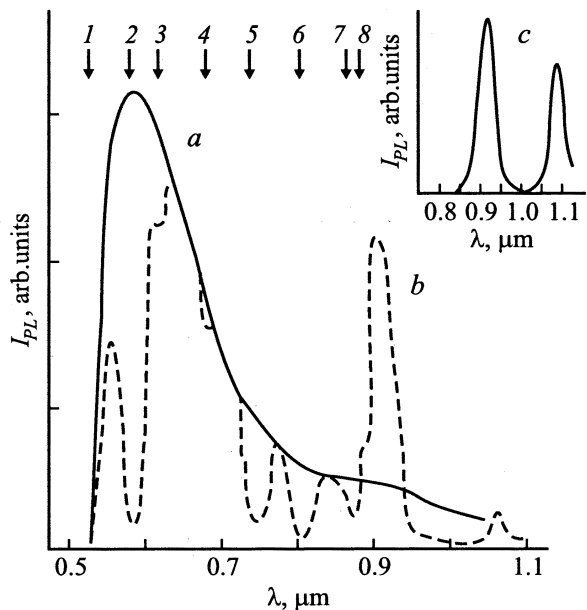
Эти экспериментальные данные несколько снизили интерес к монокристаллам  $\gamma$ - $La_2S_3$  и сместили направление поиска перспективных лазерных материалов в сторону окисульфидных соединений лантана ( $La_2O_2S$ ) [3,6]. В то же время исследования стекол состава  $La_2S_3 \cdot 2Ga_2O_3$ , активированных неодимом [9–12], показали, что данной матрице не присущи перечисленные выше недостатки, и ее можно отнести к перспективным лазерным материалам для получения стимулированного излучения  $Nd^{3+}$  в условиях оптической накачки в полосе фундаментального поглощения стекла. Механизм передачи энергии от матрицы иону  $Nd^{3+}$  при этом остался не выясненным.

В данной работе с целью выяснения механизма передачи энергии иону  $Nd^{3+}$  в стеклах состава  $La_2S_3 \cdot 2Ga_2O_3$ , активированных неодимом, и установления причин безызлучательной релаксации возбужденных  $4f$ -электронов из вышележащих состояний на лазерный уровень  ${}^4F_{3/2}$  проведены комплексные исследования спектрального распределения фотолюминесценции (ФЛ), спектров ее возбуждения (СВЛ) и спектров оптического пропускания (СОП).

## 1. Экспериментальные результаты

Спектры ФЛ, СВЛ и СОП измерялись на автоматизированной и модернизированной установке СДЛ. В ее состав входят монохроматоры МДР-12 (для изучения спектров возбуждения) и МДР-23 (для изучения спектров излучения). Источниками оптического возбуждения являлись лампа ДКСЛ-120 и лазер ИЛГИ-503. В качестве приемника излучения использовался ФЭУ-62, сигнал с которого регистрировался и обрабатывался ЭВМ типа IBM.

<sup>¶</sup> E-mail: kamilov@datacom.ru



**Рис. 1.** Спектры люминесценции стекол при  $T = 77$  К и зона-зонном фотовозбуждении: *a* —  $\text{La}_2\text{S}_3 \cdot 2\text{Ga}_2\text{O}_3$ , *b* —  $(\text{La}_{0.97}\text{Nd}_{0.03})_2\text{S}_3 \cdot 2\text{Ga}_2\text{O}_3$ . Цифрами 1–8 указаны положения спектральных полос внутрицентрового поглощения иона  $\text{Nd}^{3+}$ . *c* — спектры люминесценции стекла  $(\text{La}_{0.97}\text{Nd}_{0.03})_2\text{S}_3 \cdot 2\text{Ga}_2\text{O}_3$  при  $T = 295$  К и  $\lambda_{\text{ex}} \cong 0.59$  мкм.

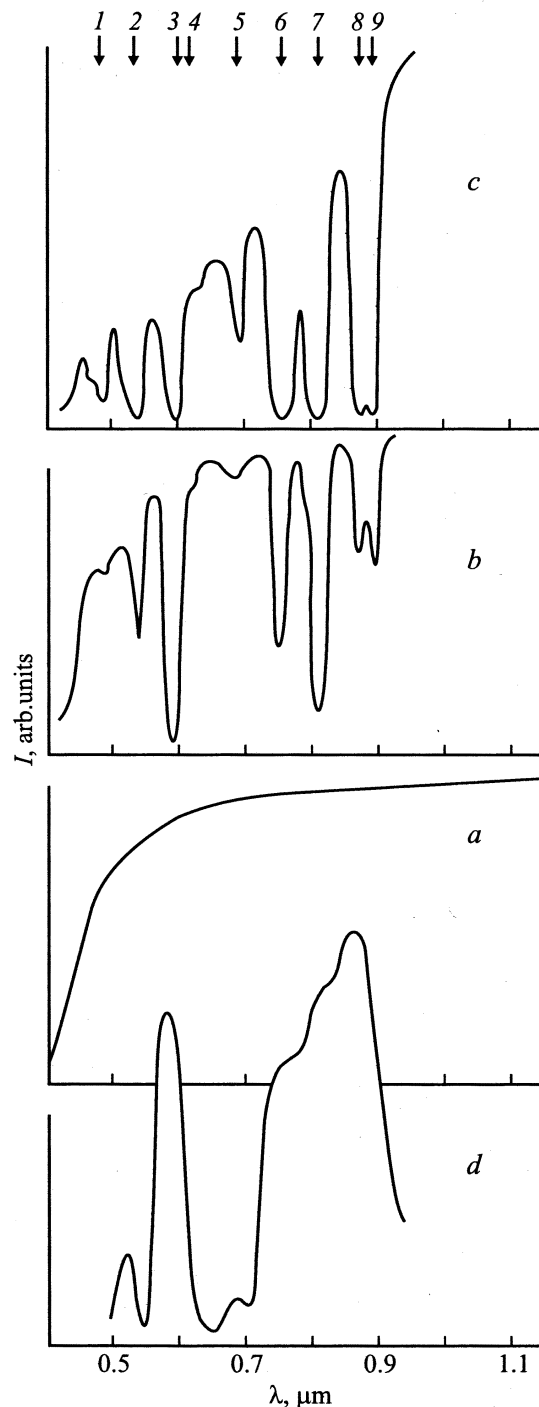
Спектры ФЛ стекол  $\text{La}_2\text{S}_3 \cdot 2\text{Ga}_2\text{O}_3$  (при их возбуждении светом из полосы фундаментального поглощения) локализованы в спектральном диапазоне  $\lambda \cong 0.5\text{--}1.1$  мкм и состоят из трех перекрывающихся полос, из которых наиболее интенсивной является полоса с  $\lambda_m \cong 0.6$  мкм (рис. 1, кривая *a*). В стеклах, активированных неодимом,  $(\text{La}_{0.97}\text{Nd}_{0.03})_2\text{S}_3 \cdot 2\text{Ga}_2\text{O}_3$  спектр люминесценции хотя и локализован в том же спектральном диапазоне, но имеет более сложную структуру и на нем присутствуют еще две хорошо известные полосы излучения иона  $\text{Nd}^{3+}$  с  $\lambda_{m1} \cong 0.91$  мкм и  $\lambda_{m2} \cong 1.07$  мкм (рис. 1, кривая *b*).

В отличие от стекол  $\text{La}_2\text{S}_3 \cdot 2\text{Ga}_2\text{O}_3$  спектры СОП в образцах активированных неодимом (ср. кривые *b*, *c* и *d* на рис. 2) имеют сложную структуру и хорошо идентифицируются с известными полосами поглощения ионов  $\text{Nd}^{3+}$  [1,7,11].

При возбуждении стекол  $(\text{La}_{0.97}\text{Nd}_{0.03})_2\text{S}_3 \cdot 2\text{Ga}_2\text{O}_3$  монохроматическим светом из спектрального диапазона, соответствующего полосам поглощения ионов  $\text{Nd}^{3+}$  (ср. спектры *a*, *d* и *c* на рис. 2), спектр ФЛ состоит только из двух полос излучения  $\lambda_{m1}$  и  $\lambda_{m2}$  (рис. 1, вставка *c*).

Сравнение спектров СВЛ, СОП и ФЛ приводит к выводам: а) о внутрицентровом механизме возбуждения и излучения полос  $\lambda_{m1}$  и  $\lambda_{m2}$ , обусловленных ионами  $\text{Nd}^{3+}$ ; б) спектр ФЛ стекол  $(\text{La}_{0.97}\text{Nd}_{0.03})_2\text{S}_3 \cdot 2\text{Ga}_2\text{O}_3$  при их возбуждении светом в полосе фундаментального поглощения промодулирован полосами поглощения ионов  $\text{Nd}^{3+}$ . Однако в отличие от монокристаллической матрицы [1,7] в стеклах полосы СОП, СВЛ и излучения

иона  $\text{Nd}^{3+}$  несколько размыты и не имеют сверхтонкой структуры. Здесь же отметим, что при переходе от низких температур ( $T = 77$  К) к комнатным ( $T = 295$  К) наблюдается частичное тушение ФЛ матрицы и соответствующее уменьшение интенсивности полос излучения неодима с  $\lambda_{m1} \cong 0.91$  мкм и  $\lambda_{m2} \cong 1.07$  мкм, сопровождающееся ростом полуширины полос ФЛ и дальнейшим расширением полос поглощения.



**Рис. 2.** Спектры оптического пропускания стекол: *a* —  $\text{La}_2\text{S}_3 \cdot 2\text{Ga}_2\text{O}_3$ , *b* —  $(\text{La}_{0.97}\text{Nd}_{0.03})_2\text{S}_3 \cdot 2\text{Ga}_2\text{O}_3$ , *c* —  $\text{Nd}_2\text{S}_3 \cdot 2\text{Ga}_2\text{O}_3$ , *d* — спектр возбуждения ФЛ с  $\lambda_{m1} \cong 0.91$  мкм.

## 2. Обсуждение результатов эксперимента

Литературные данные [8] показывают, что в монокристаллах  $\gamma$ - $La_2S_3$  существует три канала передачи энергии от матрицы ионам  $Nd^{3+}$ : излучательный, обусловленный частичным наложением полос люминесценции  $\gamma$ - $La_2S_3$ , связанных с межпримесным каналом рекомбинации носителей заряда, и полос поглощения иона  $Nd^{3+}$ ; безызлучательный, связанный с передачей энергии электронов, захваченных на центры прилипания (ЦП), иону неодима; рекомбинационный механизм, обусловленный захватом свободных электронов ионом  $Nd^{3+}$ . Отмечается, что мизерный квантовый выход излучения ионов  $Nd^{3+}$  в монокристаллах обусловлен неэффективным переносом энергии этим ионам излучательным путем.

Анализ наших данных и результатов [8], полученных на монокристаллах  $\gamma$ - $La_2S_3:Nd^{3+}$ , показывает, что ряд наиболее интенсивных полос поглощения иона неодима (переходы  $^4I_{3/2} \rightarrow ^4G_{5/2}$ ,  $^2H_{11/2}$ ,  $^4F_{9/2}$ ) перекрывают только край полосы ФЛ кристаллической матрицы. В этом спектральном диапазоне ( $\lambda \cong 0.59-0.69$  мкм) интенсивность люминесценции кристаллов минимальна. В то же время в матрице на основе стекол  $La_2S_3 \cdot 2Ga_2O_3$  максимум спектра ФЛ локализован в данном спектральном диапазоне (рис. 1, кривая *a*), и, как показывают расчеты, независимо от температуры измерения ФЛ относительная величина энергии, перепоглощенной ионами  $Nd^{3+}$ , составляет 60–70% от величины энергии излученной матрицей. Полагаем, что это различие в спектрах ФЛ монокристаллической и стеклянной матрицах и приводит к более эффективному переносу энергии излучательным путем в стеклах  $(La_{0.97}Nd_{0.03})_2S_3 \cdot 2Ga_2O_3$ . Более того, можно утверждать, что из трех возможных каналов передачи энергии от стеклянной матрицы ионам неодима основным является излучательный, поскольку при комнатных температурах, как показывает практика, процесс захвата свободных носителей заряда на ЦП отсутствует и, следовательно, канал передачи энергии через ЦП можно исключить. Маловероятен, в силу электронного строения ионов  $Nd^{3+}$ , и рекомбинационный механизм передачи энергии.

Как было показано в [13], „оранжевая“ полоса ФЛ ( $\lambda_m \cong 0.6$  мкм) в стеклах  $La_2S_3 \cdot 2Ga_2O_3$  обусловлена кислородом, который создает центры с уровнем  $E_c - 2.0$  эВ. Скорее всего именно он выступает в качестве эффективного центра-сенситизатора иона  $Nd^{3+}$  в стеклах  $(La_{0.97}Nd_{0.03})_2S_3 \cdot 2Ga_2O_3$ . Следовательно, для увеличения коэффициента передачи энергии излучательным путем в монокристаллической матрице  $\gamma$ - $La_2S_3$  достаточно провести их легирование кислородом. В пользу этого вывода свидетельствуют и результаты исследований монокристаллов  $La_2O_2S$  и  $La_2O_{2-x}S_{1+x}$  [2,3], в которых также наблюдается „оранжевая“ полоса люминесценции и коэффициент передачи энергии, излучае-

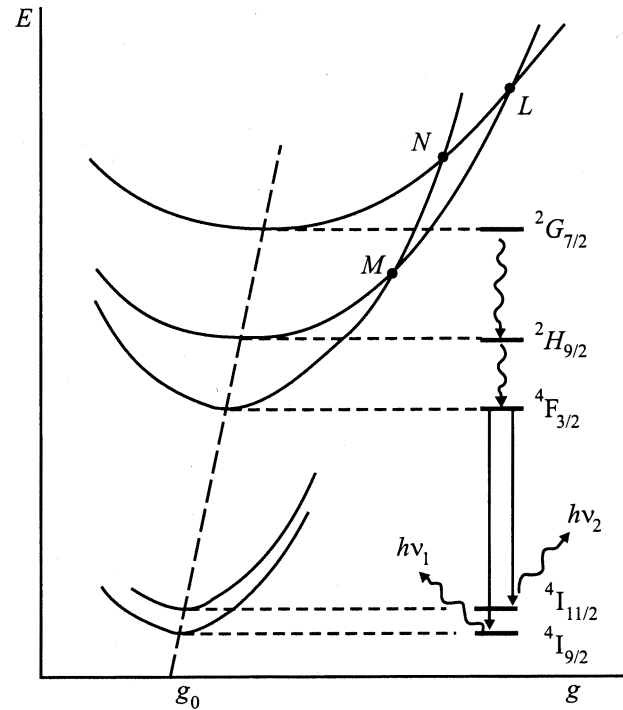


Рис. 3. Модель потенциальных кривых  $4f$ -электронных состояний иона  $Nd^{3+}$  в матрице  $La_2S_3 \cdot 2Ga_2O_3$ .

мой матрицей, иону  $Nd^{3+}$  в ней больше, чем в монокристаллах  $\gamma$ - $La_2S_3$ .

Однако введение в кристаллы  $\gamma$ - $La_2S_3$  кислорода в качестве центра-сенситизатора не сможет устранить такой недостаток этой матрицы, как малая, по сравнению с другими лазерными материалами, скорость внутрицентральной релаксации электронов на лазерный уровень  $^4F_{3/2}$  иона  $Nd^{3+}$ . Согласно данным [8], это связано с малой протяженностью фононного спектра кристаллов  $\gamma$ - $La_2S_3$ . В то же время в спектре ФЛ стекла, активированного неодимом, наблюдается только две полосы излучения неодима (переходы  $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$  и  $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$ ) (рис. 1, *b* и *c*) независимо от того, осуществлялось ли возбуждение иона  $Nd^{3+}$  в полосе фундаментального поглощения матрицы или в полосе поглощения самого активатора. Следовательно, скорость внутрицентральной релаксации  $4f$ -электронов в стеклянной матрице на два-три порядка больше, чем в кристаллической. Скорее всего это связано с тем, что в стеклах ионы  $Nd^{3+}$  попадают в неоднородные локальные поля, отличающиеся как симметрией, так и величиной, и наличие которых в стеклах  $La_2S_3 \cdot 2Ga_2O_3$  обусловлено структурным разупорядочением матрицы. Анизотропия внутренних кристаллических полей должна увеличить вариацию величин расщепления уровней мультиплетов  $4f$ -электронных состояний по сравнению с монокристаллами, что в свою очередь приводит к исчезновению тонкой структуры спектров оптического поглощения. Полученные нами результаты исследования

СОП, СВЛ и спектров ФЛ для полос излучения  $\text{Nd}^{3+}$   $\lambda_{m1} \cong 0.91$  мкм и  $\lambda_{m2} \cong 1.07$  мкм (рис. 1 и 2) подтверждают сделанные предположения.

В рамках модели потенциальных кривых [14] низкая симметрия кристаллических полей окружения иона  $\text{Nd}^{3+}$  в стеклах  $(\text{La}_{0.97}\text{Nd}_{0.03})_2\text{S}_3 \cdot 2\text{Ga}_2\text{O}_3$  приводит к тому, что потенциальные кривые верхних возбужденных  $4f$ -электронных состояний этого иона становятся более пологими, их минимумы смещаются и они пересекаются (рис. 3). Теперь электрон, находясь на верхних возбужденных уровнях, может обладать такой же энергией, как и на уровне  ${}^4F_{3/2}$ . В этом случае и реализуется ускоренный безызлучательный переход электронов из верхних возбужденных состояний на лазерный уровень  ${}^4F_{3/2}$ , а затем уже излучательно на уровни  ${}^4I_{9/2}$  и  ${}^4I_{11/2}$ .

В рамках данной модели представляется возможным объяснить, почему с ростом температуры (от комнатных до 600 К [10]) в стеклах наблюдаются полосы излучения иона  $\text{Nd}^{3+}$ , связанные с переходами не только с уровня  ${}^4F_{3/2}$ , но и с уровнями близлежащих возбужденных состояний. Реализация рассмотренной энергетической картины (рис. 3) обеспечивает не только ускоренную безызлучательную релаксацию электронов на лазерный уровень, но и облегчает подзаселение верхних уровней с ростом температуры.

### 3. Заключение

На основании исследований фотолюминесценции и спектров возбуждения люминесценции и оптического пропускания стекол  $\text{La}_2\text{S}_3 \cdot 2\text{Ga}_2\text{O}_3$ ,  $(\text{La}_{0.97}\text{Nd}_{0.03})_2\text{S}_3 \cdot 2\text{Ga}_2\text{O}_3$  установлено, что основным каналом передачи энергии от стеклянной матрицы ионам  $\text{Nd}^{3+}$  является излучательный. Показано, что центром-сенситизатором является кислород с уровнем  $E_c - 2.0$  эВ.

Структурное разупорядочение стеклянной матрицы увеличивает вариацию величин расщепления уровней мультиплетов  $4f$ -электронных состояний иона  $\text{Nd}^{3+}$ , что способствует ускорению процессов безызлучательной релаксации электронов из возбужденных состояний на лазерный уровень  ${}^4F_{3/2}$ .

Стекла  $(\text{La}_{0.97}\text{Nd}_{0.03})_2\text{S}_3 \cdot 2\text{Ga}_2\text{O}_3$  можно отнести к перспективным лазерным материалам для получения стимулированного излучения ионов  $\text{Nd}^{3+}$  при оптической накачке в полосе фундаментального поглощения стекла.

На основании результатов исследования фотолюминесценции, полученных в [15], можно предположить, что стекла  $\text{La}_2(\text{S}_{0.5}\text{Se}_{0.5})_3 \cdot 2\text{Ga}_2\text{O}_3$ ,  $\text{La}_2(\text{S}_{0.7}\text{Te}_{0.3})_3 \cdot 2\text{Ga}_2\text{O}_3$  также могут быть отнесены к перспективным лазерным матрицам при их легировании ионами  $\text{Nd}^{3+}$ . Данное предположение основано на следующих фактах.

1. Максимальная интенсивность спектров ФЛ стекол с переменным составом халькогена приходится на спектральный диапазон  $\lambda \cong 0.7-0.9$  мкм (красная и ИК полосы излучения).

2. В этом спектральном диапазоне ионы  $\text{Nd}^{3+}$  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  $h\nu \geq E_g$ .

Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант № 00-05-72031 и ФЦП „Интеграция“, направление 3.2, проект № 96 (2001 г.).

### Список литературы

- [1] Г.Б. Пукинскас, Г.А. Бабонас. Лит. физ. сб., **25** (4), 75 (1985).
- [2] А.Н. Георгобиани, В.И. Демин, Е.С. Логозинская. Тр. ФИ АН СССР, **182**, 69 (1987).
- [3] Н.М. Пономарев, Ж.А. Пухлий. В сб.: *Физика и химия редкоземельных полупроводников* (Новосибирск, Наука, 1990).
- [4] Д.Г. Гзиришвили, Л.Н. Глуржидзе, Т.Н. Имуридзе, Г.В. Карсрадзе. *Тез. докл. V Всес. конф. по физике и химии редкоземельных полупроводников* (Саратов, 1990) ч. 1.
- [5] М.В. Глушков, А.А. Мамедов, А.М. Прохоров, Ж.А. Пухлий, И.А. Щербаков. Письма ЖЭТФ, **31** (2), 114 (1980).
- [6] В.П. Жузе, А.И. Щельх. ФТП, **23** (3), 293 (1989).
- [7] А.А. Каминский, С.Э. Саркисов, Чан Нгок, Г.А. Денисенко, А.А. Камарзин, В.В. Соколов, В.В. Клыпин, Ю.Н. Маловицкий. Изв. АН СССР. Неорг. матер., **16** (8), 1333 (1980).
- [8] А.А. Камарзин, А.А. Мамедов, В.А. Смирнов, В.В. Соколов, И.А. Щербаков. Квант. электрон., **10** (3), 569 (1983).
- [9] А.А. Камарзин, А.А. Мамедов, В.А. Смирнов, В.В. Соколов, И.А. Щербаков. ФТТ, **26** (6), 1664 (1983).
- [10] А.А. Камарзин, А.А. Мамедов, В.А. Смирнов, А.А. Соболев, В.В. Соколов, И.А. Щербаков. Квант. электрон., **10** (8), 1560 (1983).
- [11] К.Р. Аллахвердиев, А.А. Камарзин, А.А. Мамедов, В.А. Смирнов, В.В. Соколов. *Тез. докл. IV Всес. конф. по физике и химии редкоземельных полупроводников* (Новосибирск, 1987).
- [12] У.Ф. Кустов, Г.А. Бондуркин, Э.Р. Муравьев, В.П. Орловский. *Электронные спектры соединений редкоземельных элементов* (М., Наука, 1981).
- [13] Е.М. Зобов, В.В. Соколов, А.Х. Шарапудинова, С.М. Лутуев. ФТТ, **35** (3), 636 (1993).
- [14] А.М. Гурвич. *Введение в физическую химию кристаллофосфоров* (М., Высш. шк., 1971).
- [15] Е.М. Зобов, А.А. Бабаев, А.Х. Шарапудинова, В.В. Соколов. Изв. РАН. Неорг. матер., **34** (5), 632 (1998).

Редактор Л.В. Беляков

## The photoluminescence and features of excitation of $Nd^{3+}$ ions in $(La_{0.97}Nd_{0.03})_2S_3 \cdot 2Ga_2O_3$ glasses

A.A. Babaev, E.M. Zobov, V.V. Sokolov,  
A.H. Sharapudinova

Institute of Physics,  
Dagestan Scientific Center,  
Russian Academy of Sciences,  
367003 Makhachkala, Russia

**Abstract** A complex research of spectral distribution of photoluminescence, spectra of excitation and spectra of optical transmission in  $La_2S_3 \cdot 2Ga_2O_3$  and  $(La_{0.97}Nd_{0.03})_2S_3 \cdot 2Ga_2O_3$  glasses are carried out.

It is established, that under excitation of glasses by light from a fundamental absorption band the basic channel of the energy transfer from a matrix to ions  $Nd^{3+}$  is of radiating type. Oxygen is a centre-sensibilizer with a level of  $E_c - 2.0$  eV.

Glass matrix structural disorder increases the variation of sizes of splitting of multiplet levels  $4f$ -electron states of  $Nd^{3+}$  ion, which promotes the acceleration of electron nonradiative relaxation processes from the excited states on the laser level  ${}^4F_{3/2}$ .

$(La_{0.97}Nd_{0.03})_2S_3 \cdot 2Ga_2O_3$  glasses can be attributed to perspective laser materials for obtaining stimulated radiations of  $Nd^{3+}$  ions at optical pumping in the fundamental absorption band of a glass.