

ЗЕЛЕНА, ЧЕРВОНА Й ІНФРАЧЕРВОНА ЛЮМІНЕСЦЕНЦІЯ В СКЛОПОДІБНИХ СПЛАВАХ СИСТЕМИ $\text{Ag}_{0.05}\text{Ga}_{0.05}\text{Ge}_{0.95}\text{S}_2\text{-Er}_2\text{S}_3$

В. В. Галян¹, А. Г. Кевшин¹, Г. Є. Давидюк¹, М. В. Шевчук²

¹Волинський національний університет імені Лесі Українки,
проспект Волі, 13, Луцьк, 43025, Україна

²Луцький національний технічний університет
вул. Львівська, 75, Луцьк, 43018, Україна

(Отримано 3 лютого 2012 р.; в остаточному вигляді — 1 листопада 2012 р.)

У роботі досліджено спектри поглинання й фотолюмінесценції в склоподібних сплавах системи $(100-x)\text{Ag}_{0.05}\text{Ga}_{0.05}\text{Ge}_{0.95}\text{S}_2\text{-}(x)\text{Er}_2\text{S}_3$ в спектральному діапазоні 450–1050 нм за кімнатною температури. Установлено, що максимуми фотолюмінесценції відповідають внутрішньоцентровим переходам ${}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$, ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$, ${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$ в йоні Er^{3+} . Механізм випромінювання розглянуто на основі двофотонних апконверсійних процесів.

Ключові слова: склоподібні сплави, оптичне поглинання, фотолюмінесценція.

PACS number(s): 78.55.Qr, 73.61.Jc; 76.30.Kg

I. ВСТУП

Фізичні властивості та структуру халькогенідних склоподібних сплавів вивчало багато авторів протягом тривалого часу [1–3]. Проте найбільше зацікавлення викликають стекла, леговані ербієм й іншими рідкісноземельними елементами (rare-earth element RE), що пов'язано з перспективою використання їх у телекомунікаційних пристроях. Тому останнім часом багато праць присвячено фотолюмінесцентним властивостям стекел, активованих йонами Er^{3+} [4–8]. Ефективність випромінювання визначається багатьма чинниками: природою склоутворювальної матриці, концентрацією легуючої домішки, локальним оточенням RE в склоутворювальному середовищі, існуванням різних дефектів та неоднорідностей у склі. Для розуміння природи люмінесценції в халькогенідних стеклах, легованих RE, необхідно встановити шляхи заселення енергетичних рівнів, механізми випромінювальної й безвипромінювальної релаксації та вплив дефектів на ці процеси.

У цій статті на базі стекел системи $\text{Ag}_{0.05}\text{Ga}_{0.05}\text{Ge}_{0.95}\text{S}_2\text{-Er}_2\text{S}_3$ досліджено механізми антістоксівської фотолюмінесценції й чинники, що впливають на ефективність її емісії.

II. СИНТЕЗ СПЛАВІВ, МЕТОДИКА ТА ТЕХНІКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

Синтезували сплави з високочистих елементів (Ag — 99.997 мас.%, Ga — 99.997 мас.%, Ge — 99.997 мас.%, S — 99.999 мас.%) у вакуумованих ампулах, виготовлених із тонкостінного кварцового скла у два етапи. Для запобігання втрат на конденсацію парової фази вільний об'єм контейнера термостатували шнуровим азбестом. Залишковий тиск в ампулах складав 0.1 Па. Спочатку синтезували в полум'ї киснево-газового пальника для зв'язування елементарної сірки. Надалі ампули поміщали в шахтну піч

і нагрівали зі швидкістю 20 К/год до максимальної температури 1273 К. При цій температурі зразки витримували протягом 10 годин. Гартували сплави від 1273 К у 25% водному розчині хлориду натрію за кімнатною температурою.

Досліджували ФЛ за допомогою монохроматора МДР-206, використовуючи кремнієвий фотоприймач. Збуджували люмінесценцію діодними лазерами потужністю 150 мВт ($\lambda_{\text{макс}} = 980$ нм) і 100 мВт ($\lambda_{\text{макс}} = 405$ нм). Приймали сигнал із того ж боку відполірованої поверхні зразка, що і збудження. Товщина зразків, що використовували для дослідження спектрів поглинання, становила 0.5 мм.

III. РЕЗУЛЬТАТИ ЕКСПЕРИМЕНТУ

У попередній нашій праці [9] проведено рентгеноструктурний аналіз склоподібних сплавів системи $\text{AgGaSe}_2 + \text{GeS}_2 \rightleftharpoons \text{AgGaS}_2 + \text{GeS}_2$ та проаналізовано зміни середніх міжатомних відстаней при заміні S на Se. Із цієї системи ми вибрали склоподібний сплав $\text{Ag}_{0.05}\text{Ga}_{0.05}\text{Ge}_{0.95}\text{S}_2$, що характеризується найширшим спектральним вікном прозорості порівняно з іншими стеклами. Спектри оптичного поглинання та люмінесценції досліджували в склоподібних ербійвмісних системах $(100-x)\text{Ag}_{0.05}\text{Ga}_{0.05}\text{Ge}_{0.95}\text{S}_2\text{-}(x)\text{Er}_2\text{S}_3$, де $x=0.42, 0.25, 0.18$ мол.% (0.27, 0.16, 12 ат.% Er) відповідно. На графіках у всіх зразках фіксуються чотири смуги поглинання з максимумами 520, 660, 805, 980 нм, які пов'язані з внутрішньоцентровими переходами в йоні Er^{3+} із основного на збуджені рівні ${}^2\text{H}_{11/2}$, ${}^4\text{F}_{9/2}$, ${}^4\text{I}_{9/2}$, ${}^4\text{I}_{11/2}$ відповідно [4]. У зразку з 0.27 ат.% Er слабо проявляються додаткові дві смуги: при 490 нм і при 550 нм, що відповідає внутрішньоцентровим переходам у йоні Er^{3+} із основного на збуджені рівні ${}^4\text{F}_{7/2}$, ${}^4\text{S}_{3/2}$ відповідно. Край оптичного поглинання (КП) у всіх стеклах описуємо експоненційною залежністю коефіцієнта поглинання світла

$\alpha(\nu)$, характерною для неупорядкованих систем, яку часто називають правилом Урбаха:

$$\alpha(\nu) = \alpha_0 \exp\left(\frac{h\nu - E_g}{\Delta E}\right). \quad (1)$$

У зразку з максимальним умістом ербію КП зміщується в короткохвильову ділянку спектрального розподілу $\alpha(\nu)$ (рис. 1).

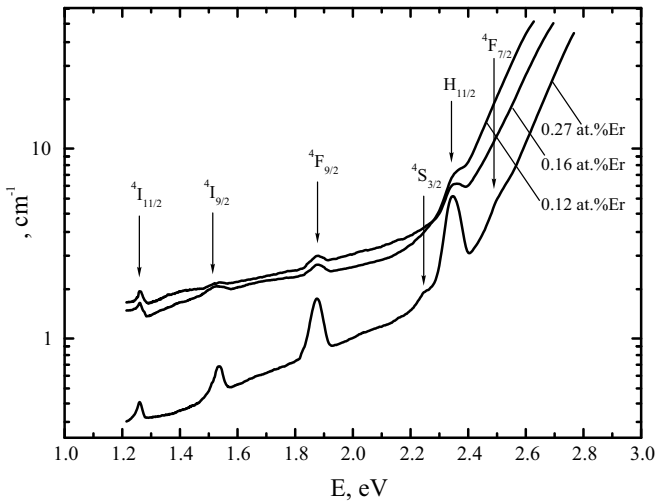


Рис. 1. Спектри оптичного поглинання склоподібних сплавів системи $\text{Ag}_{0.05}\text{Ga}_{0.05}\text{Ge}_{0.95}\text{S}_2\text{-Er}_2\text{S}_3$. Температура вимірювання 292 К.

У досліджених стеклах ширина енергетичної щільни E_g , оцінена для $\alpha = 10 \text{ cm}^{-1}$ на краю поглинання, збільшується від 2.43 до 2.59 eV (таблиця 1) зі зміною вмісту ербію від 0.12 до 0.27 ат.% відповідно. На експоненційній ділянці графіка за формулою $\Delta E = \partial h\nu / \partial \ln \alpha$, яка впливає з формули (1), обчислено величину, що визначає нахил (крутизну) краю поглинання. Як видно з таблиці 1, спостерігається зменшення величини ΔE в зразку з умістом 0.27 ат.% Er.

ат.% Er	E_g , eV	ΔE , eV
0.27	2.59	0.12
0.16	2.47	0.14
0.12	2.43	0.14

Таблиця 1. Оптичні параметри стеклок системи $\text{Ag}_{0.05}\text{Ga}_{0.05}\text{Ge}_{0.95}\text{S}_2\text{-Er}_2\text{S}_3$.

Крім того, у цьому ж склоподібному сплаві зменшується коефіцієнт поглинання світла в спектральній області вікна прозорості з $\lambda > 500 \text{ nm}$. Це свідчить про зменшення неупорядкованості в сітці скла внаслідок заліковування структурних дефектів у склоутворювальній матриці сплаву.

На рис. 2 зображено нормовані до максимальної інтенсивності спектри апконверсійної люмінесценції (Up-conversion luminescence UPL) склоподібних сплавів системи $\text{Ag}_{0.05}\text{Ga}_{0.05}\text{Ge}_{0.95}\text{S}_2\text{-Er}_2\text{S}_3$ за кімнатною температурою. Для всіх зразків люмінесценція представлена трьома смугами з максимумами 520, 657 і 855 nm, що відповідає випромінювальним переходам ${}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$, ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$, ${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$ в йоні Er^{3+} відповідно.

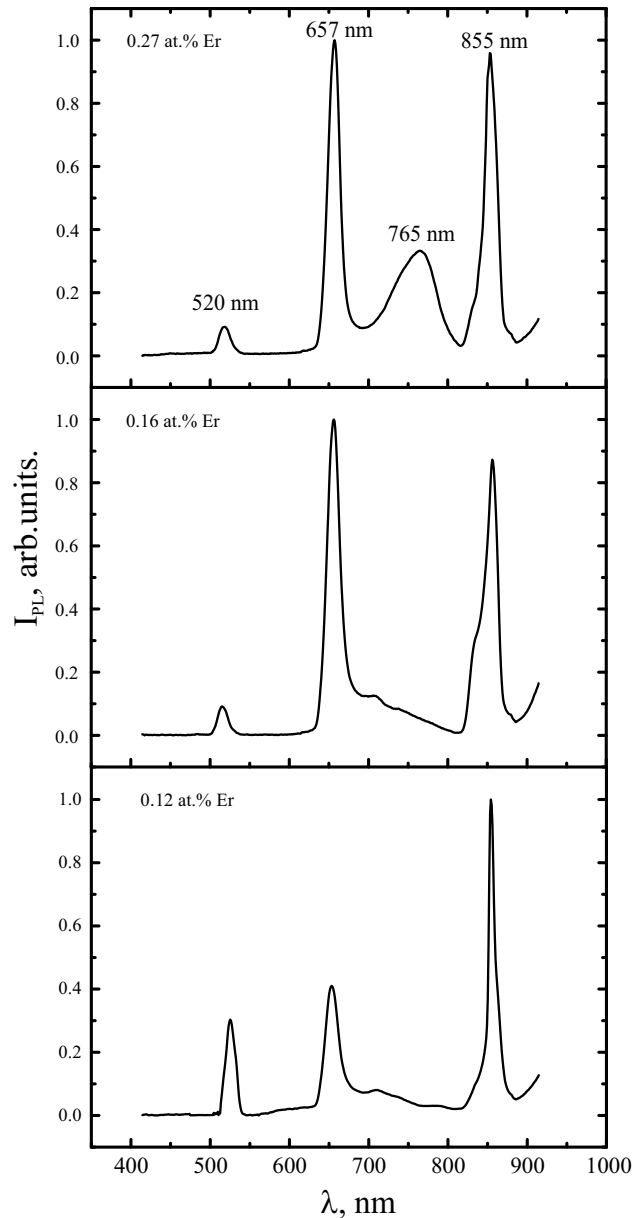


Рис. 2. Спектри апконверсійного випромінювання для стеклок системи $\text{Ag}_{0.05}\text{Ga}_{0.05}\text{Ge}_{0.95}\text{S}_2\text{-Er}_2\text{S}_3$ під час збудження світлом довжиною хвилі 980 nm. Температура вимірювання 292 К.

У зразку, де введено 0.27 ат.% Er у діапазоні 695–810 nm, зафіксовано широкую безструктурну смугу UPL з максимумом випромінювання при $\lambda_m = 765 \text{ nm}$, яку не можна інтерпретувати єдиним випромінювальним переходом у йоні ербію.

IV. ОБГОВОРЕННЯ

Інтенсивність смуг антистоксівської люмінесценції (I_{UPL}) залежить від потужності збудження лазера (I_{IR}), яка виражається формулою $I_{UPL} \propto I_{IR}^n$, де n — число інфрачервоних фотонів, що припадає на один фотон UPL. Число n можна знайти за нахилом лінії залежності $\log I_{UPL}$ від $\log I_{IR}$. На рис. 3 зображено залежності інтенсивності ліній зеленої, червоної та інфрачервоної UPL від потужності лазерного збудження. Результати показують, що необхідно два фотони ($h\nu_{980}$) для випромінювання одного фотона UPL.

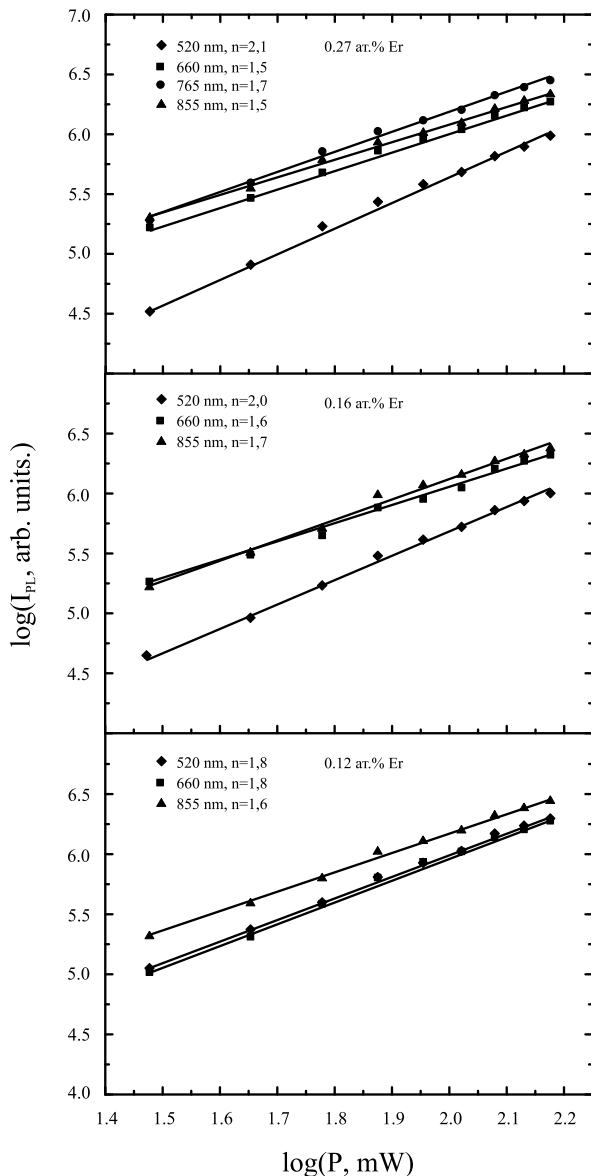


Рис. 3. Залежність інтегральної інтенсивності від потужності збудження для стекел системи $Ag_{0.05}Ga_{0.05}Ge_{0.95}S_2-Er_2S_3$.

При поглинанні одного фотона $h\nu_{980}$ йоном ербію, що перебуває в основному стані, відбувається його збудження в стан $^4I_{11/2}$ (рис. 4). Перехід йона з основного стану в збуджений може відбуватись іншим

спляхом — через передачу енергії (energy transfer ET) від найближче розташованого збудженого сусіднього йона ербію (рис. 4).

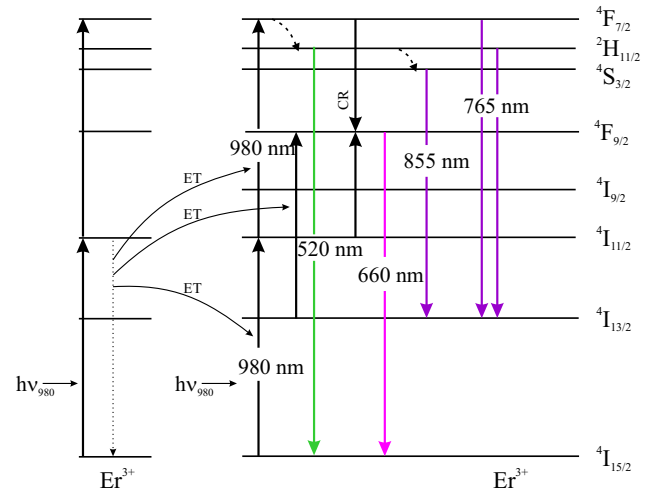
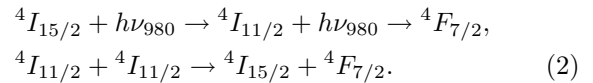


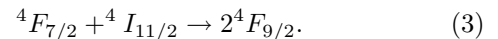
Рис. 4. Діаграма енергетичних рівнів в Er^{3+} йонах.

Збуджений стан $^4F_{7/2}$ може реалізуватись двома шляхами: 1 — через послідовне поглинання двох фотонів $h\nu_{980}$; 2 — завдяки передачі енергії збудженому йону Er^{3+} у стані $^4I_{11/2}$ від іншого сусіднього збудженого йона Er^{3+} (рис. 4):



Очевидно, що заповнення рівнів $^2H_{11/2}$ та $^4S_{3/2}$ відбувається безвипромінювальною релаксацією зі стану $^4F_{7/2}$ на близько розміщені стани $^2H_{11/2}$ та $^4S_{3/2}$ (рис. 4, пунктирні лінії).

Стан $^4F_{9/2}$ може заселитись через поглинання фотона $h\nu_{980}$ або через ET-процес збудженим йоном (перехід $^4I_{13/2} \rightarrow ^4F_{9/2}$, рис. 4), або через крос-релаксацію (cross-relaxation, CR) згідно з моделлю:



Безвипромінювальна релаксація зі стану $^4S_{3/2}$ на $^4F_{9/2}$ малоімовірна внаслідок великої енергетичної відстані між рівнями (3000 cm^{-1}) і малої енергії фонів для стекел, утворених з тетраедрів $GeS_4/2$ (за даними раманівської спектроскопії [10] близько $300-400 \text{ cm}^{-1}$).

Такі шляхи реалізації збудженого стану $^4F_{9/2}$ дають змогу пояснити підсилення червоної ($\lambda_{\text{макс}} = 660 \text{ nm}$, перехід $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$) люмінесценції, що спостерігається експериментально за збільшенням умісту йонів Er^{3+} , коли зменшується відстань між ними й поліпшуються умови обміну енергіями (рис. 2).

Отже, як впливає з викладених міркувань, стан $^4I_{11/2}$ є проміжним, тобто внаслідок його трансформації через CR-релаксацію виникає збуджений стан

${}^4F_{9/2}$, а через ЕТ-процес або внаслідок поглинання фотона $h\nu_{980}$ відбувається збудження рівня ${}^4F_{7/2}$ (рис. 4).

У зразках з 0.27 ат. % Ер з'являються великі структурні дефекти (Large Structural Defects LSD) [7], які, будучи стоками для атомів Ер, збільшують їх концентрацію біля себе. У зразку, де введено 0.27 ат. % Ер, міняється розподіл концентрації іонів, вона зростає біля LSD, які відіграють роль стоків для різних дефектів. Склоутворювальна матриця через LSD може посилити свій вплив на йони ербію [11], які є біля цих дефектів, змінюючи величину Штарківського розщеплення енергетичних рівнів, а також знімаючи заборонені переходи в йоні ербію. Тому поява широкої смуги UPL із максимумом 765 нм ми пов'язуємо з випромінюванням йонів ербію, які перебувають близько LSD. Вважаємо, що ця смуга утворена внаслідок накладання двох випромінювальних переходів: ${}^4F_{7/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$, ${}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$, які на спектрі UPL не розділяються через невелику відстань між рівнями ${}^4F_{7/2}$ і ${}^2H_{11/2}$ та великим Штарківським розщепленням енергетичних рівнів у йонах Er^{3+} , що є біля LSD. Підтвердженням цього є найвища інтенсивність люмінесценції [8] в зразку 0.27 ат. % Ер ($\lambda_{\text{макс}}=1540$ нм, перехід ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$), порівняно з іншими стеклами. Це можна пов'язати з великою кількістю збуджених станів ${}^4I_{13/2}$, що виникають унаслідок переходів із вищих енергетичних рівнів.

Співвідношення між інтенсивностями смуг UPL, як бачимо з рис. 2, змінюється залежно від умісту ербію. Найбільш інтенсивними є червона й інфрачервона UPL. Найбільше зростання зеленої UPL й одночасно зменшення внеску червоної смуги спостерігаємо в зразку, де введено 0.12 ат. % Ер. Це можна пояснити тим, що зі зменшенням умісту Ер зменшується кількість LSD та йонів Er^{3+} з малими міжатомними відстанями біля них, що зменшує ймовірність енергетичного обміну між центрами через CR і звужує один із каналів заповнення рівня ${}^4F_{9/2}$. Крім того, вплив склоутворювальної матриці на йони Er^{3+} через LSD [11] підвищує ймовірність обміну енергією між ними (склоутворювальною сіткою та йонами Er^{3+}). Підтвердженням цього є фотолюмінесценція (рис. 5), збуджена світлом з довжиною хвилі 405 нм, що відповідає власним переходам із валентної зони в зону провідності.

Очевидно, виникнення зеленої стоксівської люмінесценції пов'язано з передачею енергії від склоутворювальної сітки до йонів ербію. Як видно зі спектрів поглинання (рис. 1), найпотужнішою смугою поблизу краю поглинання, є смуга, що відповідає переходу йонів Er^{3+} в збуджений стан ${}^2H_{11/2}$, перехід яких в основний стан викликає зелену фотолюмінес-

ценцію. Тому при безпосередньому збудженні йонів Er^{3+} ($\lambda_{36} = 980$ нм) зелена люмінесценція проявляється найкраще в зразку 0.12 ат. % і не фіксується під час збудження світлом $\lambda_{36} = 405$ нм через низьку енергетичну взаємодію між RE і склоутворювальною сіткою.

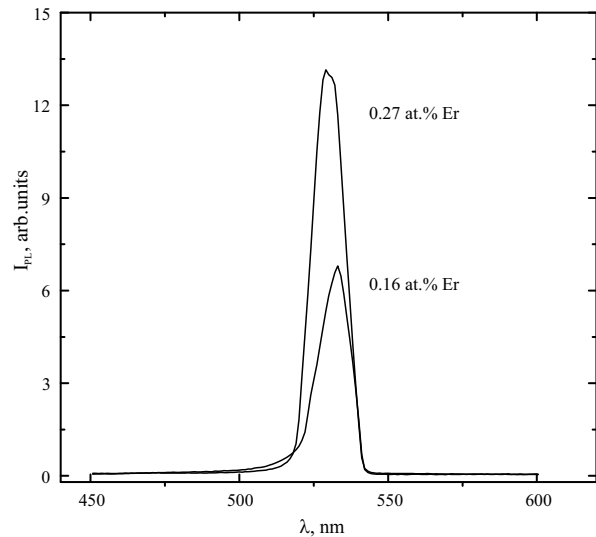


Рис. 5. Спектри стоксівського випромінювання для стеклової системи $Ag_{0.05}Ga_{0.05}Ge_{0.95}S_2-Er_2S_3$ під час збудження світлом довжиною хвилі 405 нм. Температура вимірювання 292 К

V. ВИСНОВКИ

У стеклах системи $Ag_{0.05}Ga_{0.05}Ge_{0.95}S_2-Er_2S_3$ під час збудження довжиною хвилі 980 нм зафіксовано смуги антистоксівської люмінесценції (UPL) із максимумами 520, 657 і 855 нм, що відповідають переходам ${}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$, ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$, ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ в йоні Er^{3+} відповідно. Збудження світлом в області власних переходів ($\lambda_{36} = 405$ нм) викликає лише зелену люмінесценцію в зразках з 0.42, 0.25 мол. % Er_2S_3 , що пов'язано з процесами обміну енергією між склоутворювальною матрицею і йонами Er^{3+} . Дослідження залежності інтенсивності UPL від потужності збудження свідчить, що для утворення одного кванта антистоксівської люмінесценції необхідним є поглинання двох квантів збуджувального світла ($h\nu_{980}$). Збільшення вмісту ербію в стеклах зменшує міжатомні відстані між ними і, відповідно, поліпшує взаємодію між йонами, підсилює червону та інфрачервону люмінесценцію. Виникнення широкої смуги UPL із максимумом 765 нм пов'язуємо з випромінюванням йонами ербію, які перебувають близько LSD.

[1] M. Pohle, A. Feltz, H. Steil, G. Herms. J. Non-Cryst. Solids **69**, 2 (1985).

[2] *Электронные явления в халькогенидных стеклооб-*

разных полупроводниках, под ред. К. Д. Цендина (Санкт-Петербург, Наука, 1996).

[3] А. Г. Кевшин, В. В. Гальян, Г. Е. Давидюк, О. В. Па-

- расюк, И. И. Мазурец, *Физ. хим. стекла* **36**, 37 (2010).
- [4] R. Balda *et al.*, *Opt. Mater.* **31**, 760 (2009).
- [5] И. С. Шарова, Т. Ю. Иванова, А. А. Маньшина, *Физ. хим. стекла* **32**, 56 (2006).
- [6] A. Tverjanovich *et al.*, *J. Non-Cryst. Solids* **286**, 89 (2001).
- [7] V. V. Halyan *et al.*, *Phys. Status Solidi (c)* **6**, 2810 (2009).
- [8] В. В. Галян, А. Г. Кевшин, Г. Є. Давидюк, М. В. Шевчук, С. В. Воронюк, *Укр. фіз. журн.* **55**, 1278 (2010).
- [9] V. V. Halyan *et al.*, *Semicond. Phys. Quant. Electron. Optoelectron.* **12**, 138 (2009).
- [10] S. H. Messaddeq *et al.*, *J. Optoelectron. Adv. Mater.* **3**, 295 (2001).
- [11] А. М. Гурвич, *Введение в физическую химию кристаллофосфоров* (Высшая школа, Москва, 1982).

**GREEN, RED AND INFRARED LUMINESCENCE IN GLASSES
OF THE SYSTEM $\text{Ag}_{0.05}\text{Ga}_{0.05}\text{Ge}_{0.95}\text{S}_{2-x}\text{Er}_2\text{S}_3$**

V. V. Halyan¹, A. H. Kevshyn¹, H. Ye. Davydyuk¹, M. V. Shevchuk²

¹*Lesia Ukrainka Volyn National University,
13 Voh Avenue, Lutsk, UA-43025, Ukraine*

²*Lutsk National Technical University,
75 Lvivska Avenue, Lutsk, UA-43018, Ukraine*

Optical absorption spectra and photoluminescence of the glasses $(100 - x)\text{Ag}_{0.05}\text{Ga}_{0.05}\text{Ge}_{0.95}\text{S}_{2-x}\text{Er}_2\text{S}_3$, where $x = 0.42, 0.25, 0.18$ mol.% Er_2S_3 , were investigated in the spectral range 450–1050 nm at room temperature. In the samples we observed a green, intense red and infrared emissions diode laser with the wavelength of 980 nm, corresponding to $^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$, $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$, $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$, transitions, respectively, in the Er^{3+} ion and associated with the two-photon absorption processes. The excitation light in the range of fundamental transitions ($\lambda_{\text{ex}} = 405$ nm) causes only a green luminescence ($^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$) in the samples with 0.42, 0.25 mol.% Er_2S_3 , which related with the processes of energy exchange between the glass matrix and ions Er^{3+} .