ФІЗИКА І ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА
Т. 11, № 1 (2010) С. 68-71

PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLID STATE
V. 11, № 1 (2010) P. 68-71

УДК 621.315.592

ISSN 1729-4428

Г.Є. Давидюк, В.В. Галян, О.В. Парасюк, А.Г. Кевшин, Ю. Когут

Оптичне поглинання і фотолюмінісценція склоподібних сплавів системи Er_2Se_3-Ga_2Se_3-$GeSe_2$

Волинський національний університет імені Лесі Українки, Україна

Досліджено фотолюмінісценцію та поглинання стекол системи Er_2Se_3-Ga_2Se_3-$GeSe_2$. Піки розташовані близько 805, 980, (1506-1528) нм в спектрах поглинання пов'язані з переходами на внутрішній 4f оболонці в іонах Er^{3+} з $^4I_{15/2}$ рівня на $^4I_{9/2}$, $^4I_{11/2}$, $^4I_{13/2}$ рівні, відповідно. В склоподібних сплавах при $Er_2Se_3 \geq 1$ мол.% утворюються кластери, які зменшують ефективність фотолюмінесценції.

Ключові слова: склоподібні сплави, оптичне поглинання, фотолюмінесценція, кластери.

Стаття поступила до редакції 12.16.2008; прийнята до друку 15.12.2009.

Вступ

Халькогенідним склоподібним сплавам (ХСС) притаманний широкий спектр різних фізичних властивостей [1] (явище оптичного затемнення, фотокристалізації, фотоіндуковані зміни об'єму і т.п.). В останній час особлива увага приділяється стеклам, що активовані іонами рідкоземельних елементів (РЗЕ). Деякі властивості таких стекол досліджувалися в роботах [2-4]. Матеріали на основі ХСС є перспективними для створення активних елементів твердотільних лазерів, оптичних волокон та волоконно-оптичних підсилювачів. Переваги ХСС перед іншими склоподібними матеріалами полягають у здатності протистояти кристалізації під час синтезу і після технологічної обробки, більшій прозорості в інфрачервоній ділянці спектру, високому показнику заломлення світла, значній розчинності РЗЕ в халькогенідній матриці скла, високому квантовому виході люмінесценції і ін. Це створює передумови для можливого використання ХСС в оптоелектронній техніці та волоконній оптиці.

I. Синтез материалів, методика і техніка експерименту

Склоподібні сплави із Er–вмісних стекол синтезувалися з високочистих матеріалів (чистота ≥ 99,99 ат%). Шихта із розрахованої кількості елементів загальною масою 3 г поміщалась в тонкостінний кварцевий контейнер, який вакуумували до залишкового тиску – 0,1 Па і запаювали. Ампули нагрівали в печі шахтного типу до 1000 °С із швидкістю 40-50 С/год. Після витримки 10 год. (з періодичною вібрацією) для гомогенізації розплаву ампули гартували у насиченому розчині NaCl.

Реєстрація спектрів поглинання і фотолюмінісценції (ФЛ) проводилась монохроматором МДР-206 з допомогою Si і PbS фотоприймачів. Зразки готувались у вигляді плоскопаралельних пластин товщиною 0,2-0,8 мм., з поверхнями оптичної якості.

II. Результати експерименту і їх обговорення

Дослідження спектрального розподілу коефіцієнта поглинання світла (СП) і інтенсивності фотолюмінісценції (ФЛ) проводилися в зразках сплавів (X) (Er_2Se_3) - (100-X) (20 мол.% Ga_2Se_3-80 мол.% $GeSe_2$) з різним вмістом компоненти Er_2Se_3 (X = 0,1; 0,5; 1,0; 2,0 мол.%.). Як показали дослідження, короткохвильовий край оптичного поглинання світла добре описується правилом Урбаха, що є характерним для склоподібних сплавів [5,6] і відображає участь хвостів щільності станів, обумовлених дефектністю сполук у власних оптичних переходах електронів. Як слідує із рис. 1 при збільшенні вмісту компоненти Er_2Se_3 (тобто X) відбувається зміщення краю власного поглинання в сторону менших енергій (що може свідчити про зменшення ширини енергетичної щілини сплаву), а також зростання коефіцієнта поглинання (α) у всій спектральній області 600-1650 нм вікна пропускання. Крім того, при великих концентраціях атомів Er в сплаві, що визначається вмістом компоненти Er_2Se_3 (X≥0,5) на спектрах поглинання відмічаються вузькі

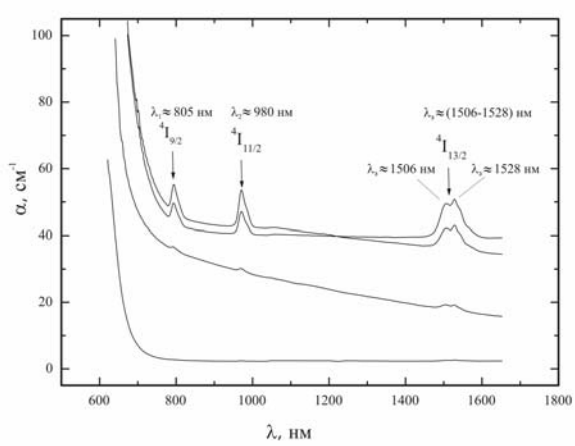

Рис. 1. Спектри поглинання склоподібних сплавів системи (X) (Er_2Se_3) - (100-X) (20 мол.% Ga_2Se_3 - 80 мол.% $GeSe_2$) при T ≈ 292 K.

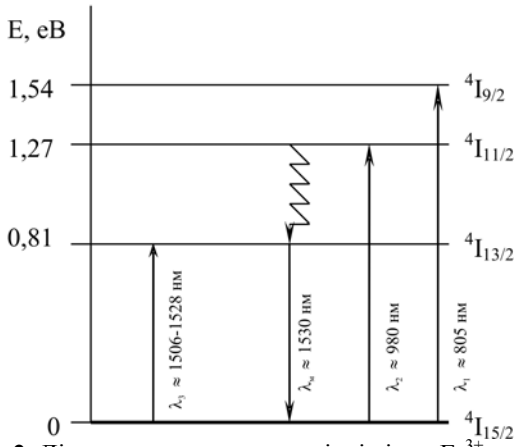

Рис. 2. Діаграма енергетичних рівнів іону Er^{3+}.

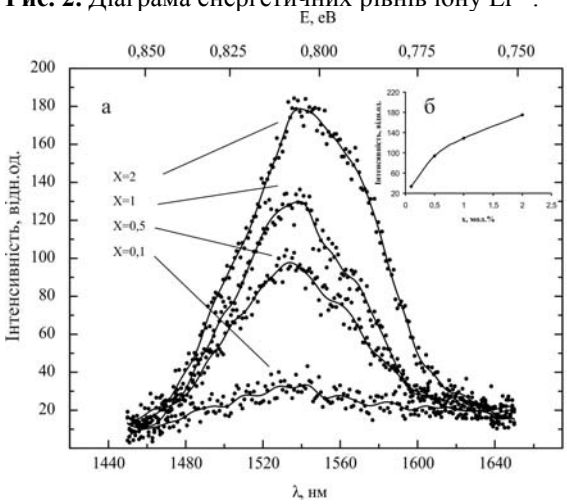

Рис. 3. а) Спектри фотолюмінісценції склоподібних сплавів системи (X) (Er_2Se_3) - (100-X) (20 мол.% Ga_2Se_3 - 80 мол.% $GeSe_2$) при T≈292 K; б) залежність інтенсивності люмінісценції в максимумі (~1530 нм) від концентрації Er_2Se_3, мол.%.

лінії поглинання, яким відповідають максимуми з $\lambda_1 \approx 805$ нм ($^4I_{9/2}$), $\lambda_2 \approx 980$ нм ($^4I_{11/2}$) і розщеплений максимум з $\lambda_3 \approx 1506$-1528 нм ($^4I_{13/2}$). Положення максимумів не залежить від положення краю власного поглинання, який характеризує халькогенідну матрицю сплаву, при цьому,

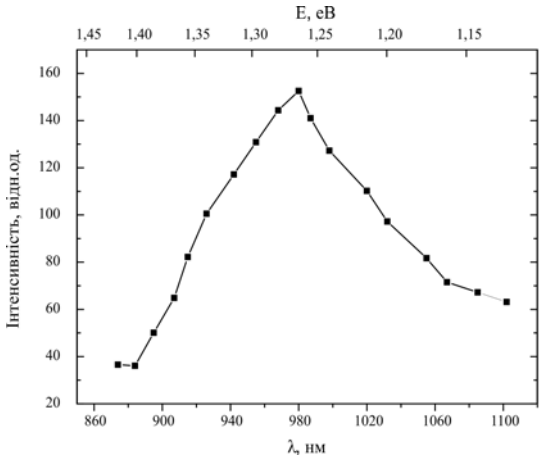

Рис. 4. Спектр збудження люмінісценції склоподібного сплаву (2 %) (Er_2Se_3)-(98 %) (20 мол.% Ga_2Se_3 -80 мол.% $GeSe_2$) при T ≈ 292 K.

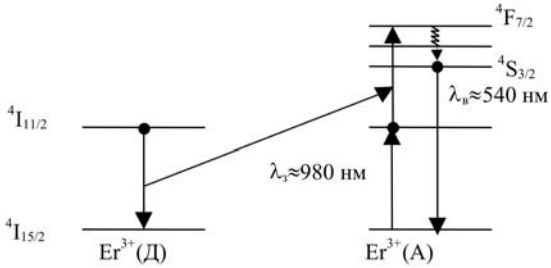

Рис. 5. Схема обміну енергіями між збудженими іонами Er^{3+}.

інтенсивність максимумів поглинання росте із збільшенням концентрації атомів Er. Тому, очевидно, максимуми поглинання світла з $\lambda_1 \approx 805$ нм, $\lambda_2 \approx 980$ нм і $\lambda_3 \approx 1506$-1528 нм обумовлені електронними переходами в незаповненій 4f-оболонці атомів Er: $^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$, $^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ і $^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ відповідно (згідно схеми енергетичних рівнів Er^{3+} [7,9], рис. 2). Останній перехід відповідає за розщеплений максимум з λ_3, що може свідчити про розчеплення енергетичного стану $^4I_{13/2}$ ($\Delta E \approx 0{,}01$ eB).

На основі наших експериментальних фактів важко запропонувати фізичну модель центра з участю іона Er^{3+}, яка передбачала б спостережуване розчеплення енергетичного стану $^4I_{13/2}$. Розчеплення максимуму поглинання світла на три складові в склі $Ge_{23}Ga_8Se_{67}S_{1.4}Er_{0.6}$ в області $\lambda \approx 1528$ нм, яка відповідає переходу $^4I_{15/2} - {}^4I_{13/2}$ спостерігали автори роботи [1]. Вони припустили, що розчеплення обумовлене Штарківським розчепленням енергетичного рівня Er^{3+} локальним електричним полем матриці скла. До аналогічного висновку прийшли автори роботи [10], вивчаючи кварцове оптичне волокно леговане атомами ербію. Вони показали, що кожен із рівнів Er^{3+} розщеплюється на ряд підрівнів (не показано на рис. 2) із-за взаємодії іонів ербію з внутрішнім полем склоутворюючої матриці. Ми не спостерігали максимуму поглинання Er^{3+}, який відповідає переходові $^4I_{15/2} - {}^4F_{9/2}$ в області $\lambda \approx 660$ нм. Очевидно, це обумовлено тим, що такий максимум попадає в область сильного поглинання на краю смуги власних оптичних переходів (рис. 1).

На рис. 3 і 4 представлені спектри

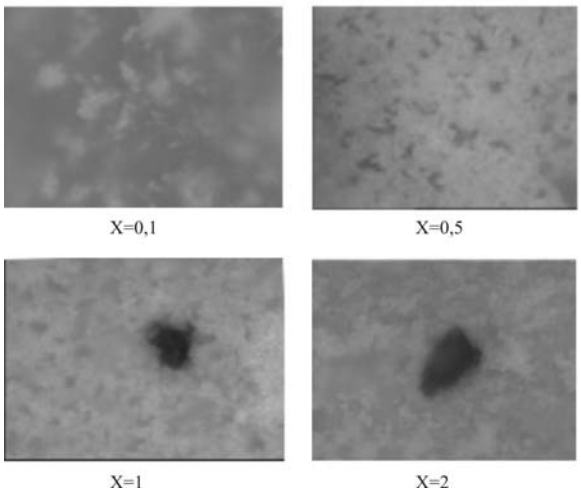

Рис. 6. Поверхня склоподібних сплавів (X) (Er_2Se_3) - (100-X) (20 мол.% Ga_2Se_3 - 80 мол.% $GeSe_2$) з різним вмістом атомів ербію: x = 0,1; x = 0,5; x = 1; x = 2. Збільшення 3880 разів.

фотолюмінісценції і її збудження в склоподібних сплавах системи (X) (Er_2Se_3) - (100-X) (20 мол.% Ga_2Se_3-80 мол.% $GeSe_2$). Як слідує із рис. 3 а, спектри люмінесценції склоподібних сплавів представлені однією смугою випромінювання з максимумом в області $\lambda_м \approx 1530$ нм (0,810 еВ) і напівшириною $\Delta E \approx (0{,}040\text{-}0{,}045)$ еВ, що майже в 3-4 рази менше за півширину смуги рекомбінаційної люмінесценції в халькогенідних кристалічних напівпровідниках групи $A^{II}B^{VI}$. Не гаусова форма смуги випромінювання склоподібного сплаву, очевидно, свідчить про наявність переходів між енергетичними рівнями в іонах Er^{3+}, розщепленими внутрішнім полем склоутворюючої матриці. Як і в спектрах поглинання, зафіксовано концентраційну залежність інтенсивності люмінесценції від вмісту в склі атомів ербію (рис. 1 і рис. 3 б).

Максимум збудження люмінесценції склоподібних сплавів відповідає довжині хвилі $\lambda_з \approx 980$ нм (1,26 еВ), рис. 4. Не гаусова форма спектра збудження, очевидно, як і спектра випромінювання зв'язана з наявністю розщеплених енергетичних рівнів Er^{3+}.

На основі схеми енергетичних рівнів іонів Er^{3+}, спрощений варіант якої представлено на рис. 2., одержані нами експериментальні факти пояснюються слідуючим чином. Під дією інфрачервоного світла з довжиною хвилі 980 нм іони Er^{3+} переходять в збуджений стан $^4I_{11/2}$ ($^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$) рис. 2. Такі переходи спостерігалися багатьма авторами в різних легованих Er склоподібних сплавах [1,9,10]. Збуджений стан $^4I_{11/2}$ є короткоживучим ($\tau \approx 1$ мкс), тому за рахунок процесів релаксації система переходить в довгоживучий стан $^4I_{13/2}$ (метастабільний рівень з часом життя $\tau \approx 10$ мс) [10]. Перехід із стану $^4I_{13/2}$ на основний стан ($^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$) є випромінювальним переходом відповідальним за люмінесценцію з максимумом в $\lambda_м \approx 1530$ нм.

Дослідження кварцового скла легованого атомами Er, на основі якого може бути побудований ербієвий оптоволоконний підсилювач показало [10], що максимальна ефективність накачки для одержання індукованого випромінювання в області в $\lambda_i = 1540$ нм відповідає світлові з довжиною хвилі $\lambda_м \approx 980$ нм. Дані параметри дуже близькі до параметрів досліджуваних нами халькогенідних склоподібних сплавів легованих ербієм – (X) (Er_2Se_3) - (100-X) (20 мол.% Ga_2Se_3-80 мол.% $GeSe_2$). Ширина спектра випромінювання (і, відповідно, спектра підсилення) виявилася найбільшою в легованому Er кварцовому склі з добавкою алюмінію (SiO_2/Al_2O_3) $\Delta\lambda \approx 40$ нм (по напіввисоті інтенсивності спектра випромінювання) [10]. В халькогенідних склоподібних сплавах, по наших даних, вона становить $\Delta\lambda \approx (80\text{-}90)$ нм, тобто є в ~2 рази більшою, що може забезпечити більш широку смугу спектра підсилення в порівнянні з кварцевим склом легованим Er.

Найбільша ефективність збудження люмінесценції світлом з $\lambda_з = 980$ нм (перехід $^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ в Er), а також, залежність інтенсивності люмінесценції лише від концентрації атомів Er (рис. 3 б) свідчить про незначну роль матриці скла в передачі енергії збудження іонам Er^{3+}.

Як слідує із рис. 3 б, при великих концентраціях атомів ербію (x > 0,5) відбувається сповільнення зростання інтенсивності люмінесценції склоподібного сплаву (X) (Er_2Se_3) - (100-X) (20 мол.% Ga_2Se_3-80 мол.% $GeSe_2$). Очевидно, таку особливість концентраційної залежності інтенсивності люмінесценції, можна пояснити врахувавши, що розчинність Er в селенідних стеклах невисока. При концентрації Er, яка наближається до межі розчинності виникає ефект кооперативної апконверсії, суть якої полягає в утворенні кластерів, які складаються із двох і більше іонів Er^{3+}. Таке явище також спостерігається в легованому Er кварцовому склі з концентрацією, яка досягає межі розчинності [10]. Коли іони Er^{3+} в кластері (за рахунок опромінення) переводяться в збуджений стан, відбувається обмін енергією між ними. Частина збуджених іонів, передаючи енергію іншим іонам, переходить безвипромінювально в основний стан, що веде до зменшення кількості випромінювальних переходів відповідальних за люмінесценцію з $\lambda_м \approx 1530$ нм. Такі двохступінчасті переходи в Er^{3+}, які відбуваються за схемою зображеною на рис. 5 з дуже близькими енергіями переходів на кожному етапі ($^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ і $^4I_{11/2} \rightarrow {}^4F_{7/2}$) описані в роботах [9,10].

Збуджені, за рахунок двохступінчастих переходів іони Er^{3+} релаксують із стану $^4F_{7/2}$ в стан $^4S_{3/2}$. Перехід із стану $^4S_{3/2}$ в $^4I_{15/2}$ супроводжується випромінюванням квантів світла в зеленій області люмінесцентного спектру ($\lambda \approx 540$ нм). В склоподібних сплавах легованих Er – (X) (Er_2Se_3) - (100-X) (20 мол.% Ga_2Se_3-80 мол.% $GeSe_2$) ми не спостерігали антистоксівської зеленої люмінесценції при збудженні світлом з $\lambda_з \approx 980$ нм. Можна припустити, що збуджений стан іона ербію $^4F_{7/2}$ попадає в зону провідності матриці скла, для якої визначена нами ширина енергетичної щілини

рівна Eg ≈ 1,8 еВ (енергія енергетичного стану $^4F_{7/2}$ по відношенню до $^4I_{15/2}$ становить ~ 2,5 еВ [9]). В такому випадку, при збудженні світлом з $\lambda_3 = 980$ нм (~ 1,26 еВ), повинна спостерігатися фотопровідність, зв'язана з появою вільних електронів в зоні провідності матриці скла в якій розміщуються енергетичні рівні $^4F_{7/2}$. Така фотопровідність фіксувалась в наших експериментах.

Для візуального спостереження неоднорідностей (кластерів), які виникають в склоподібних сплавах при великих концентраціях ербію, ми провели мікроструктурне дослідження стекол (X) (Er_2Se_3) - (100-X) (20 мол.% Ga_2Se_3-80 мол.% $GeSe_2$) за допомогою мікроскопа Leica VMHT Auto, при збільшенні в 3880 разів. Перед скануванням поверхня зразків травилася 5 хв в суміші рівних об'ємів розчинів 0,5 н. H_2O_2 і 1 н. NaOH. Результати дослідження подано на рис. 6. Як видно із рисунка, в зразках з великою концентрацією ербію x = 1, 2 порушується гомогенність структури скла і утворюються неоднорідності (кластери) розмірами близькими до ~ 10-15 мкм., що підтверджує раніше зроблений нами висновок. Кластери таких же розмірів легованих ербієм в склі $Ga_x(Ge_{0.3}Se_{0.1})_{(100-x)}$ спостерігали автори роботи [1].

Зростання коефіцієнта поглинання світла у всій спектральній області 600 ~ 1650 нм вікна пропускання скла (рис. 1) при збільшенні концентрації легуючих атомів Er свідчить про появу структурних дефектів і обірваних міжатомних зв'язків, які можуть створювати додаткове поглинання світла. Певну роль при цьому відіграє розсіювання світла на неоднорідностях (кластерах), які появляються в сильно легованому склі, що зменшує долю світла, яке проходить через зразок.

Висновки

В склоподібних сплавах (X) (Er_2Se_3) - (100-X) (20 мол.% Ga_2Se_3-80 мол.% $GeSe_2$) виявлено смуги поглинання в області довжин хвиль: 805, 980, (1506-1528) нм, які добре узгоджуються з електронними переходами в незаповненій 4f оболонці іона Er^{3+}. Встановлено існування люмінесценції в області з максимумом $\lambda_м = 1530$ нм, яка найбільш ефективно збуджується світлом з $\lambda = 980$ нм. При великих концентраціях атомів Er в склі (X > 1) утворюються неоднорідності (кластери) з лінійними розмірами (10-15) мкм. Запропоновано фізичну модель спостережуваних явищ, яка добре узгоджується з експериментальними фактами.

[1] M. Munzar, C. Koughia, D. Tonchev, K Maeda, T. Ikari, C. Haugen, R. Decorby, J.N. McMullin, S.O. Kasap. Photoluminescence in Er-doped Ge–Ga–Se glasses // *Opt. Mater.,* **28**(3), pp. 225-230 (2006).

[2] T.Yu. Ivanova, A.A. Man'shina, A.V. Kurochkin, Yu.S. Tver'yanovich, V.B. Smirnov. Er^{3+} to glass matrix energy transfer in Ga–Ge–S:Er^{3+} system // *J. Non-Cryst. Sol.,* **298**(1), pp. 7-14 (2002).

[3] K. Koughia, D. Saitou, T. Aoki, M. Munzar, S.O. Kasap. Photoluminescence lifetime spectrum in erbium doped Ge–Ga–S glasses // *J. Non-Cryst. Sol.,* **352**(23-25), pp. 2420-2424 (2006).

[4] И.С. Шарова, Т.Ю. Иванова, А.А. Маньшина. Исследование спектроскопических параметров халькогенидных стекол системы Ga–Ge–S:Er^{3+} // *Физика и химия стекла,* **32**(1), С. 56-68 (2006).

[5] И.А. Вайнштейн, А.Ф. Зацепин, В.С. Кортов, Ю.В. Щапова. Правило Урбаха в стеклах PbO-SiO_2 // *ФТТ,* **42**(2), сс. 224-229 (2000).

[6] В.Л. Бонч-Бруевич, И.П. Звягин, Р. Кайпер, А.Г. Миронов, Р. Эндерлайн, Б. Эссер. *Электронная теория неупорядоченных полупроводников*. Наука, М. 384 с. (1981).

[7] K. Koughia, M. Munzar, D. Tonchev, C.J. Haugen, R.G. Decorby, J.M. McMullin, S.O. Kasap. Photoluminescence in Er-doped Ge–Ga–Se glasses // *J. Luminescence,* **112**(1-4), pp. 92-96 (2005).

[8] A. Tverjanovich, Ya.G. Grigoriev, S.V. Degtyarev, A.V. Kurochkin, A.A. Man'shina, Yu.S. Tver'yanovich. Up-conversion fluorescence in Er-doped chalcogenide glasses based on GeS_2–Ga_2S_3 system // *J. Non-Cryst. Sol.*, **286**(1-2), pp. 89-92 (2001).

[9] А.М. Гурвич. *Введение в физическую химию кристаллофосфоров*. Высшая школа, М. 376 с. (1982).

[10] А.С. Курков, О.Е. Наний. Эрбиевые волоконно-оптические уселители // *LIGHTWAVE russian edition*. №1. сс.14-20 (2003)

G.Ye. Davydyuk, V.V. Halyan, O.V. Parasyuk, A.H. Kevshyn, Yu. Kogut

Optical Absorption and Photoluminescence of Glassy Alloys of the System Er_2Se_3-Ga_2Se_3-$GeSe_2$

Volyn National University, 13 prospect Voli, 43009 Lutsk, Ukraine

The photoluminescence and absorption the glasses of Er_2Se_3-Ga_2Se_3-$GeSe_2$ system has been investigated. The bands centered at around 805, 980, (1506-1528) nm in the absorption spectra can be associated with intra 4f-shell transitions in Er^{3+} ions from $^4I_{15/2}$ level to $^4I_{9/2}$ $^4I_{11/2}$ $^4I_{13/2}$ levels, respectively. In glassy alloys with $Er_2Se_3 \geq 1$ mol. % the clusters appear , diminishing efficiency of photoluminescence.