

УДК 621.315.592

Г. Є. Давидюк – доктор фізико-математичних наук, професор кафедри фізики твердого тіла та інформаційно-вимірвальних технологій Волинського національного університету імені Лесі Українки;

В. В. Галян – кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри загальної фізики і методики викладання фізики Волинського національного університету імені Лесі Українки;

А. Г. Кевшин – старший викладач кафедри загальної фізики і методики викладання фізики Волинського національного університету імені Лесі Українки;

М. В. Шевчук – асистент кафедри хімії Луцького національного технічного університету;

С. В. Воронюк – інженер кафедри фізики твердого тіла та інформаційно-вимірвальних технологій Волинського національного університету імені Лесі Українки

Ефективність інфрачервоної люмінесценції в стеклах системи $\text{Ag}_{0,05}\text{Ga}_{0,05}\text{Ge}_{0,95}\text{S}_2\text{-Er}_2\text{S}_3$ при збудженні довжинами хвиль 532 та 980 нм

Роботу виконано на кафедрі фізики твердого тіла ВНУ ім. Лесі Українки і на кафедрі ЛНТУ

Склоподібні сплави активовані іонами рідкісноземельних елементів (РЗЕ) становлять значний інтерес для розвитку оптичного зв'язку при виготовленні оптичних підсилювачів і мікролазерів. Особливу увагу приділяють стеклам, легованих ербієм, оскільки довжина хвилі випромінювання іонів ербію (1,54 мкм) є оптимальною для передачі інформації по волоконно-оптичних лініях зв'язку. У спектральному діапазоні 1450–1650 нм при кімнатній температурі досліджено спектри люмінесценції і оптичного поглинання стеклок (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. %. Збудження люмінесценції проведено довжиною хвилі 532 і 980 нм при різній потужності збудження. Вищу інтенсивність люмінесценції при однаковій потужності збудження зафіксовано при $\lambda_{\text{ex}} = 980$ нм. Зафіксовану нелінійну залежність інтенсивності фотолюмінесценції від потужності збудження обумовлено апконверсійними процесами.

Ключові слова: склоподібні сплави, оптичне поглинання, фотолюмінесценція.

Давидюк Г. Е., Галян В. В., Кевшин А. Г., Шевчук Н. В., Воронюк С. В. Эффективность инфракрасной люминесценции в стеклах системы $\text{Ag}_{0,05}\text{Ga}_{0,05}\text{Ge}_{0,95}\text{S}_2\text{-Er}_2\text{S}_3$ при возбуждении длинами волн 532 и 980 нм. Стеклообразные сплавы, активированные ионами редкоземельных элементов (РЗЭ), представляют значительный интерес для развития оптической связи при изготовлении оптических усилителей и микролазеров. Особенное внимание уделяют стеклам, легированных эрбием, поскольку длина волны излучения ионов эрбия (1,54 мкм) является оптимальной для передачи информации по волоконно-оптическим линиям связи. В спектральном диапазоне 1450–1650 нм при комнатной температуре мы исследовали спектры люминесценции и оптического поглощения стеклок (100–X) $\text{Ag}_{0,05}\text{Ga}_{0,05}\text{Ge}_{0,95}\text{S}_2\text{-}(X)\text{Er}_2\text{S}_3$, где X = 0,42, 0,25, 0,18 мол. %. Возбуждение люминесценции проводилось длиной волны 532 и 980 нм при различной мощности возбуждения. Большая интенсивность люминесценции при одинаковой мощности возбуждения зафиксирована при $\lambda_{\text{вз}} = 980$ нм. Зафиксирована нелинейная зависимость интенсивности фотолюминесценции от мощности возбуждения, обусловлена апконверсионными процессами.

Ключевые слова: стеклообразные сплавы, оптическое поглощение, фотолюминесценция.

Davydyuk H. Ye., Halvan V. V., Kevshyn A. H., Shevchuk M. V., Voronyuk S. V. Efficiency of Infrared Luminescence in Glasses of $\text{Ag}_{0,05}\text{Ga}_{0,05}\text{Ge}_{0,95}\text{S}_2\text{-Er}_2\text{S}_3$ at Excitation Wavelengths 532 and 980 nm. Glassy alloys activated by the ions of rare-earth elements (RE) are of considerable interest for development of optical communication and photonics for fabrication of optical amplifiers and microlasers. Special attention has been turned to the glasses that doped with erbium, as wavelength of emission of erbium ions (1.54 μm) is optimum for transferring information via fiber-optic communication lines. Photoluminescence and optical absorption spectra of the glasses (100–X) $\text{Ag}_{0,05}\text{Ga}_{0,05}\text{Ge}_{0,95}\text{S}_2\text{-}(X)\text{Er}_2\text{S}_3$, where X = 0.42, 0.25, 0.18 mol% Er_2S_3 were investigated in the spectral range 1450–1650 nm at room temperature. Excitation of luminescence was carried out using wavelengths of 532 and 980 nm at various power of excitation. Higher intensity of the luminescence was observed at $\lambda_{\text{ex}} = 980$ nm at equal power of

excitation. Observed nonlinear dependence of the photoluminescence intensity on power of excitation is due to up-conversion processes.

Key words: glassy alloys, optical absorption, photoluminescence.

Постановка наукової проблеми та її значення. Напівпровідникові матеріали, зокрема склоподібні сплави, леговані ербієм, представляють сьогодні для науковців великий інтерес. Властивості таких матеріалів дають можливість створювати ефективні випромінювачі на довжині хвилі 1,54 мкм, що є в інтервалі максимальної прозорості кварцових волоконних світловодів. Тому вивчення механізмів збудження і випромінювання фотолюмінесценції в таких стеклах є актуальною і своєчасною проблемою.

Мета – дослідити особливості інфрачервоної фотолюмінісценції в стеклах системи $\text{Ag}_{0.05}\text{Ga}_{0.05}\text{Ge}_{0.95}\text{S}_2\text{-Er}_2\text{S}_3$ при різній інтенсивності та довжині хвилі збудження.

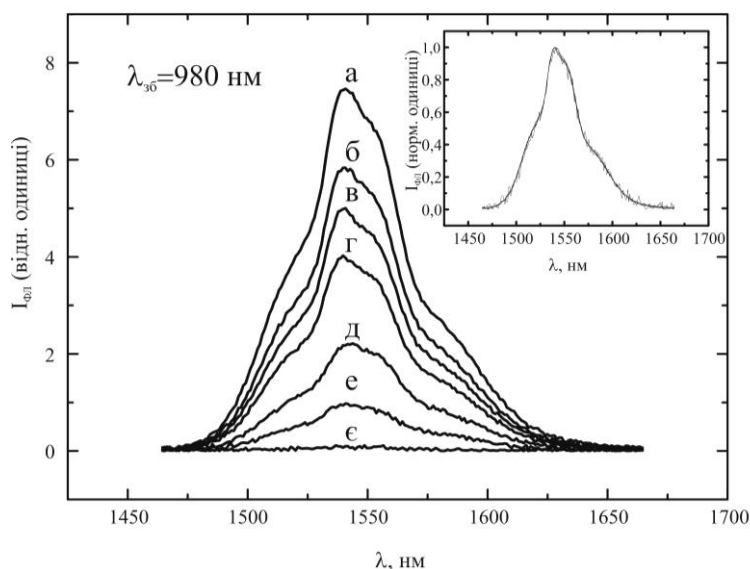
Завдання – встановити залежність інтенсивності фотолюмінесценції в досліджуваних стеклах від потужності та довжини хвилі збудження.

Матеріали і методи. Досліджували халькогенідні склоподібні сплави $\text{Ag}_{0.05}\text{Ga}_{0.05}\text{Ge}_{0.95}\text{S}_2$, леговані іонами Er^{3+} .

Виклад основного матеріалу й обґрунтування отриманих результатів дослідження. Технологію синтезу та рентгеноструктурний аналіз склоподібних сплавів детально представлено в попередній нашій роботі [3]. Дослідження спектрів поглинання та ФЛ проводили з допомогою монохроматора МДР-206, використовуючи фотоприймачі Si та PbS. Збудження люмінесценції здійснювали діодним лазером KLM H980-200-5 потужністю 200 мВт ($\lambda_{\text{макс}} = 980$ нм) та лазером LDM532U потужністю 150 мВт ($\lambda_{\text{макс}} = 532$ нм). Для зміни потужності збудження використовували нейтральні фільтри. Приймання сигналу ФЛ проводили з тієї ж сторони поверхні зразка, що і збудження. Товщина зразків, яку використовували для дослідження спектрів поглинання, становила 1 мм.

Із системи $\text{AgGaSe}_2 + \text{GeS}_2 \leftrightarrow \text{AgGaS}_2 + \text{GeSe}_2$ [3] ми вибрали склоподібний сплав $\text{Ag}_{0.05}\text{Ga}_{0.05}\text{Ge}_{0.95}\text{S}_2$, що характеризується найбільшим вікном прозорості порівняно з іншими стеклами цієї системи. Дослідження спектрів ФЛ проводили зі склоподібними сплавами $(100-X)\text{Ag}_{0.05}\text{Ga}_{0.05}\text{Ge}_{0.95}\text{S}_2\text{-}(X)\text{Er}_2\text{S}_3$, де $X = 0,42; 0,25; 0,18$ мол. % (0,27; 0,16; 12 ат.%Er відповідно).

Графіки спектральних залежностей ФЛ при різних ПЗ для склоподібного сплаву із максимальним вмістом Er_2S_3 , які є типовими для всіх стекел дослідженої системи подано на рисунку 1. Порівняльний аналіз спектрів ФЛ при максимальній ПЗ проводили в попередній нашій роботі [8].



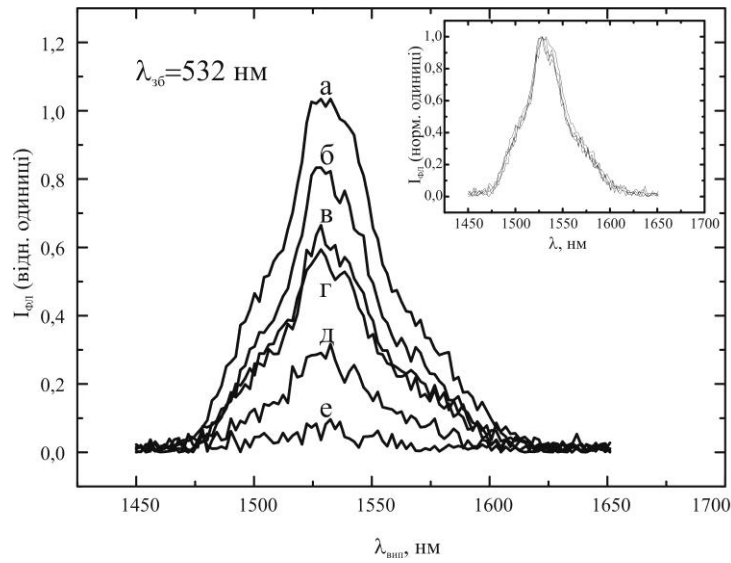


Рис. 1. Спектри фотолумінесценції для сплаву із 0,27 ат. % Er при різних потужностях збудження (а – 200 мВт, б – 140 мВт, в – 108 мВт, г – 87 мВт, д – 53 мВт, е – 23 мВт); $T = 290\text{ K}$

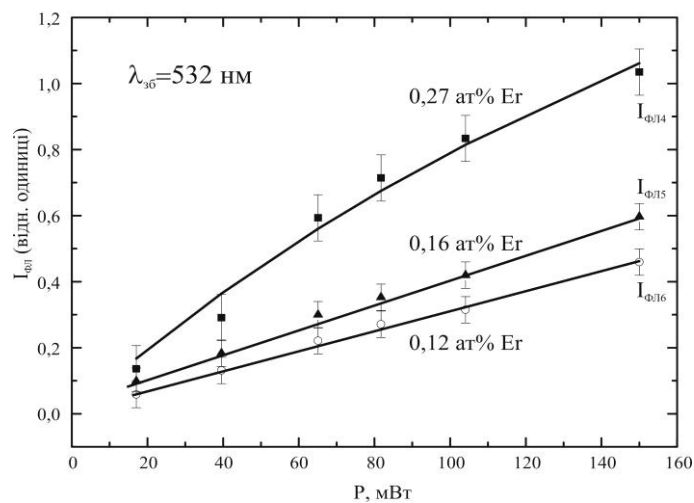
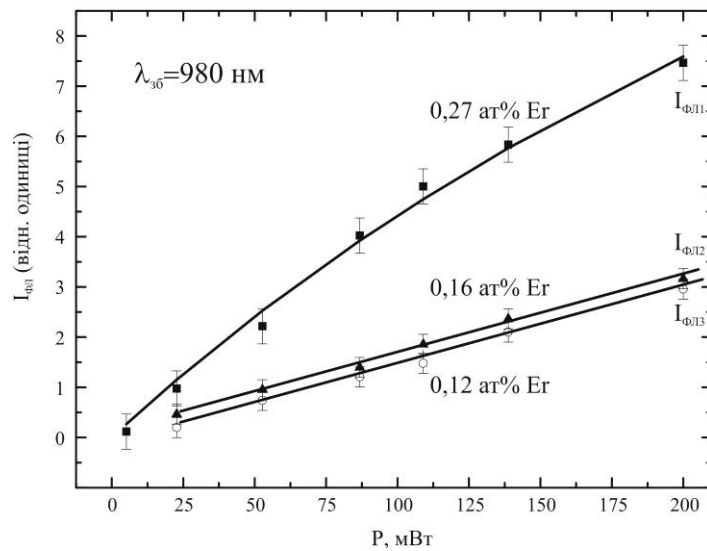


Рис. 2. Інтенсивності фотолюмінесценції при різній потужності та довжині хвилі збудження
 $T = 290 \text{ K}$

Інтенсивність ФЛ при обох збуджуючих довжинах хвиль ($\lambda_{\text{зб}} = 980; 532 \text{ нм}$) зростає під час збільшення ПЗ, як показано на рисунку 1. Максимум інтенсивності ФЛ для обох збуджуючих довжин хвиль становить $1540 \pm 1,5 \text{ нм}$ і не залежить від потужності збудження, так як і форма спектрів (зазначено на вставці). Для досліджених склоподібних сплавів збільшення інтенсивності ФЛ при збільшенні ПЗ відбувається неоднаково. Це можна прослідкувати на рисунку 2, де показано залежність інтенсивності ФЛ (при $\lambda = 1540 \text{ нм}$) від ПЗ. При 0,16; 12 ат. % Er інтенсивність люмінесценції $I_{\text{ФЛ}}$ пропорційна потужності збудження P і при $\lambda_{\text{зб}} = 980$ так і при $\lambda_{\text{зб}} = 532 \text{ нм}$. У зразку з максимальним вмістом ербію функціональна залежність $I_{\text{ФЛ}}(P)$ при $\lambda_{\text{зб}} = 980; 532 \text{ нм}$ є нелінійною.

Така залежність обумовлена структурними особливостями скла, а саме існуванням неоднорідностей, концентрація яких зростає при збільшенні вмісту ербію [8]. Отже, одна частина ербію рівномірно розподіляється по всьому об'єму скла, а інша – потрапляє близько до неоднорідностей, які є добрими стоками для різного роду дефектів. При невисокому рівні збудження вклад у ФЛ дають, в основному, атоми ербію, які знаходяться далеко від крупних структурних дефектів (КСД). При підвищенні збудження цей канал ФЛ виходить на насичення і включається канал, який пов'язаний із випромінюванням іонів Er^{3+} , що перебуває близько до КСД. Як відомо, час життя електронів у іонізованих центрах, що знаходяться близько до КСД менш тривалий, ніж для іонів, далеких від КСД. Тому інтенсивність ФЛ при збільшенні збудження в стеклах, які містять високий вміст ербію, не є пропорційною ПЗ.

При збудженні склоподібних сплавів довжиною хвилі $\lambda_{\text{зб}} = 980 \text{ нм}$ енергія світлових квантів безпосередньо передається іонам ербію, тобто відбувається перехід ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ в 4f-оболонці іона Er^{3+} [3]. При освітленні зразка довжиною хвилі 532 нм передача світлової енергії є не настільки однозначною, як при $\lambda_{\text{зб}} = 980 \text{ нм}$. Ми провели дослідження спектрів оптичного поглинання стеклок (рис. 3). У зразку з максимальним вмістом ербію зафіксовано інтенсивну смугу поглинання в інтервалі 518–540 нм ($\lambda_{\text{макс}} = 525 \text{ нм}$), яка зменшується під час зменшення вмісту Er. Згідно з літературними даними, ця смуга поглинання пов'язана із внутрішньцентровим переходом ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^2H_{11/2}$ в іоні Er^{3+} [2]. Крім того, кванти світла з довжиною хвилі 532 нм може поглинути склоутворювальна матриця, оскільки, згідно із рисунком 3, ця довжина хвилі знаходиться на краю ділянки власного поглинання.

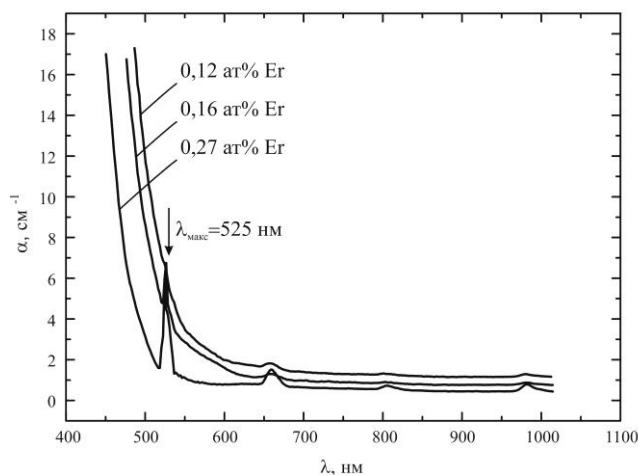


Рис. 3. Спектри поглинання в стеклах при температурі $T = 290 \text{ K}$

Як бачимо зі спектрів поглинання (рис. 3), при збудженні стеклок світлом із довжиною хвилі 532 нм енергія фотонів, по-перше, передається безпосередньо іонам Er^{3+} ; по-друге – поглинається склоутворювальною матрицею і у випадку доброго енергетичного зв'язку склоутворювальної матриці з іонами Er^{3+} передаватися останнім. Враховуючи вказані зауваження, очевидно, що втрати енергії при збудженні ФЛ довжиною хвилі 532 нм значно перевищують втрати енергії при збудженні

980 нм. Іони ербію, збуджені світлом 532 нм, витрачають енергію на випромінювальний перехід 1540 нм (${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$). Крім того, втрати енергії можуть відбуватися із випромінюванням або без випромінювання світла на інших переходах в іоні Er^{3+} , а саме: 550 нм (${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$), 660 нм (${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$), 800 нм (${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$), 980 нм (${}^4I_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$). На рисунках 1, 2 бачимо, що інтенсивність ФЛ при $\lambda_{36} = 980$ нм приблизно в шість разів перевищує інтенсивність при $\lambda_{36} = 532$ нм (для $P = 100\text{--}110$ мВт). В останньому випадку (при $\lambda_{36} = 532$ нм) зростає роль конкуруючих каналів і в процесі збудження, і під час переходу в незбуджений стан рідкоземельних іонів, що і підтверджує наші експериментальні результати.

При збільшенні концентрації ербію, як показано на рисунку 2, збільшується інтенсивність ФЛ. При максимальній ПЗ ($\lambda_{36} = 532$ нм) збільшення інтенсивності ФЛ пропорційне збільшенню концентрації ербію в стеклах:

$$\frac{I_{\PhiЛ4}}{I_{\PhiЛ5}} \approx \frac{0,27 \text{ ат. \%}}{0,16 \text{ ат. \%}} = 1,69; \quad \frac{I_{\PhiЛ4}}{I_{\PhiЛ6}} \approx \frac{0,27 \text{ ат. \%}}{0,12 \text{ ат. \%}} = 2,25.$$

Отже, інтенсивність ФЛ зростає за рахунок збільшення атомного вмісту рідкоземельного елемента. Під час збудження зразків довжиною хвилі $\lambda_{36} = 980$ нм при максимальній ПЗ одержимо відношення інтенсивностей ФЛ:

$$\frac{I_{\PhiЛ1}}{I_{\PhiЛ2}} \approx 2,36; \quad \frac{I_{\PhiЛ1}}{I_{\PhiЛ3}} \approx 2,52.$$

В останньому випадку збільшення інтенсивності ФЛ відбувається за рахунок кількох факторів: збільшення вмісту ербію, зменшення втрат енергії порівняно з $\lambda_{36} = 532$ нм, а також, припускаємо, відбувається збільшення частки оптично активних іонів ербію. Це припущення можна перевірити, розглянувши функціональні залежності $I_{\PhiЛ}(P)$ для кожного склоподібного сплаву. Для цього скористаємось формулою, що визначає залежність інтенсивності ФЛ від потужності збудження для Er -вмісних матеріалів [1; 5]:

$$I_{PL} = \frac{abP}{(1 + bP)} \quad (1)$$

де $b = Q \cdot \tau$; $a \sim N_0^{Er} \tau_d$; $I_{PL} \sim N^{Er} \omega_{rad}$; P – потужність збудження; Q – фактор, що враховує квантову ефективність, залежить від температури, довжини хвилі збудження і геометричних параметрів; N^{Er} , N_0^{Er} – концентрація збуджених та оптично активних іонів Er^{3+} відповідно; τ , τ_d – повний і випромінювальний час життя Er^{3+} у збудженому стані відповідно; $\omega_{rad} = \frac{1}{\tau_d}$ – ймовірність випромінювального переходу.

У частковому випадку інтенсивність ФЛ лінійно залежатиме від ПЗ, якщо $bP \ll 1$, тоді із формули (1) одержимо:

$$I_{PL} = abP. \quad (2)$$

На рисунку 2 для 0,16 і 0,12 ат. % Er графіки описано власне рівністю (2). Отже, в цих зразках на всьому інтервалі зміни P рівність (2) забезпечується низькою квантовою ефективністю Q та невисоким повним часом життя τ . На рисунку 2 для склоподібного сплаву із 0,27 ат. % Er суцільною лінією показано апроксимуючу залежність, розраховану за формулою (1) із такими значеннями коефіцієнтів: $a = 26,84$ arb. units, $b = 0,002$ мВт $^{-1}$ при $\lambda_{36} = 980$ нм; $a = 3,378$ arb. units, $b = 0,003$ мВт $^{-1}$ при $\lambda_{36} = 532$ нм. Розрахунки показують, що параметр b незначно зменшився ($b_{980} = 0,67 \cdot b_{532}$), в той час як a зріс приблизно у вісім разів (для $\lambda_{36} = 980$ нм). Враховуючи зміни обох параметрів, одержимо збільшення інтенсивності ФЛ при зміні довжини хвилі збудження від 532 до 980 нм приблизно в 5,36 разів. Отже, розраховане збільшення інтенсивності ФЛ відбувається за рахунок збільшення параметру a , який пропорційний концентрації оптично активних іонів Er^{3+} – N_0^{Er} та випромінювальному часу життя τ_d . Проте необхідно зазначити, що на підвищення ФЛ

фактор збільшення частки оптично активних іонів ербію може бути менш впливовим порівняно із втратами енергії, які відбуваються при $\lambda_{36} = 980$, ніж із $\lambda_{36} = 532$ нм.

Висновок. Положення максимуму інтенсивності та форма спектральних залежностей ФЛ не залежать від потужності та довжини хвилі ($\lambda_{36} = 980; 532$ нм) збудження. При збудженні стекол довжиною хвилі 532 нм енергія фотонів передається безпосередньо іонам Er^{3+} (переходи $^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^2\text{H}_{11/2}$), а також її поглинає склоутворювальна матриця. Нелінійна залежність ФЛ від ПЗ під час введення у сплав 0,12 ат. % Er обумовлена включенням нового каналу випромінювання, який пов'язаний із тими ж іонами ербію, але розташованими близько до КСД.

Збільшення інтенсивності ФЛ при зміні довжини хвилі збудження з 532 на 980 нм пов'язане з меншими втратами енергії і при збудженні іонів ербію, і при переході в основний стан, а також, можливо, зі збільшенням концентрації оптично активних іонів Er^{3+} .

Список використаної літератури

1. Особенности фотолуминесценции эрбия в кремниевых структурах, полученных методом сублимационной молекулярно-лучевой эпитаксии / Б. А. Андреев и др. // Физика твердого тела. – 2001. – Вып. 6. – Т. 43. – С. 979–984.
2. Er^{3+} to glass matrix energy transfer in Ga–Ge–S:Er³⁺ system / T.Yu. Ivanova et al. // J. Non-Cryst. Solids. – 2002. – Vol. 298. – P. 7–14.
3. Glass formation region and X-ray analysis of the glassy alloys in $\text{AgGaSe}_2 + \text{GeS}_2 \leftrightarrow \text{AgGaS}_2 + \text{GeSe}_2$ system / V. V. Halyan et al. // Semicon. Phys. Quant. Electr. Optoelectron. – 2009. – Vol. 12. – P. 138–142.
4. High photoluminescence in erbium-doped chalcogenide thin films / J. Fick et al. // J. Non-Cryst. Solids. – 2000. – Vol. 272. – P. 200–208.
5. Incorporation and optical activation of erbium in silicon using molecular beam epitaxy / R. Serna et al. // J. Appl. Phys. – 1996. – Vol. 79. – P. 2658–2662.
6. Z.G. Ivanova. Er-doped Ge–S–Ga glasses: Photoluminescence and thermal properties / Z. G. Ivanova, E. Cernoskova, Z. Cernosek // J. Phys. Chem. Solids. – 2007. – Vol. 68. – P. 1260–1262.
7. Low-temperature luminescence quenching and local ordering study of er-doped ge-s-ga glasses / Z. G. Ivanova et al. // J. Optoelectron. Adv. Mater. – 2005. – Vol. 7. – P. 345–348.
8. Photoluminescence in Er-doped AgGaS_2 – GeS_2 glasses / V. V. Halyan et al. // Phys. Stat. Sol. – 2009. – Vol. 6. – P. 2810–2813.
9. Upconversion fluorescence in Er-doped chalcogenide glasses based on GeS_2 – Ga_2S_3 system / A. Tverjanovich et al. // J. Non-Cryst. Solids. – 2001. – Vol. 28. – P. 89–92.

Статтю подано до редколегії
22.11.2011 р.