

© 1992

ОПТИЧЕСКИЕ ЦЕНТРЫ Nd^{3+} В КРИСТАЛЛАХ ОКСИСУЛЬФИДА ЛАНТАНА

А. А. Мамедов, В. А. Смирнов

В кристаллах $\text{La}_2\text{O}_2\text{S—Nd}^{3+}$ обнаружены три оптических центра ионов неодима. Идентифицированы штарковские уровни мультиплетов ${}^4F_{3/2}$, ${}^4I_{9/2}$, ${}^4I_{11/2}$ для центра I и II, а для центра III — мультиплета ${}^4F_{3/2}$.

Оксисульфиды редкоземельных элементов хорошо известны как красные люминофоры для телевизионных экранов. В работе [1] показано, что кристалл $\text{La}_2\text{O}_2\text{S—Nd}^{3+}$, относящийся к вышеуказанному классу веществ, может использоваться в качестве эффективной лазерной среды. Несмотря на то что лазерная генерация в $\text{La}_2\text{O}_2\text{S—Nd}^{3+}$ получена давно, в настоящее время отсутствует единое мнение относительно количества оптических центров Nd^{3+} в этом материале и штарковской структуры основных мультиплетов Nd^{3+} [1–3]. Это обстоятельство и определило цель настоящей работы.

Монокристаллы оксисульфида лантана, легированные неодимом, выращивались методом вертикально направленной кристаллизации [3]. Люминесценция ионов Nd^{3+} , исследованная при температурах 4.2 и 77 К, возбуждалась перестраиваемым лазером Spectra—Physics (модель 373) с красителем родамин бж и регистрировалась с помощью спектрометра СДЛ-1 и охлаждаемого фотумножителя ФЭУ-83. Ширина линии генерации перестраиваемого лазера 0.5 Å, область перестройки 540—640 нм. При импульсном возбуждении использовался лазер ИЛЖИ-501 на родамине бж. Это позволяло при использовании бокскаринтегратора ВС1-280 (ГДР) снимать спектры люминесценции с задержкой по времени. Следует отметить, что вид спектров поглощения и люминесценции исследованных анизотропных (одноосных) кристаллов существенно зависит от условий съемки этих спектров. Все приведенные ниже спектры получены в идентичных условиях возбуждения и регистрации (вектор поляризации лазерного излучения, лежащий в плоскости щели СДЛ-1 и оси кристалла, был перпендикулярен щели, а ось кристалла составляла со щелью угол 45°).

Оксисульфиды лантана кристаллизуются в гексагональной сингонии и принадлежат к пространственной группе D_{3d}^3 . При легировании ионы Nd^{3+} занимают позицию C_{3v} и имеют в ближайшем окружении 4 атома кислорода и 3 атома серы. На основе структурных данных можно было бы сделать вывод о том, что в оптических спектрах $\text{La}_2\text{O}_2\text{S—Nd}^{3+}$ должны наблюдаться линии, принадлежащие одному центру ионов Nd^{3+} . Снятые нами при 4.2 К спектры поглощения неодима в оксисульфиде лантана на переходе ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4F_{3/2}$ (рис. 1, а) показали, однако, что в исследованном кристалле существуют три типа центров, так как на указанном переходе вместо двух линий наблюдается пять. Для идентификации этих центров нами применялся метод селективного лазерного возбуждения. На рис. 1, б представлены спектр поглощения Nd^{3+} на переходе ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4G_{5/2} + {}^2G_{7/2}$ (длины волн возбуждения указаны стрелками).

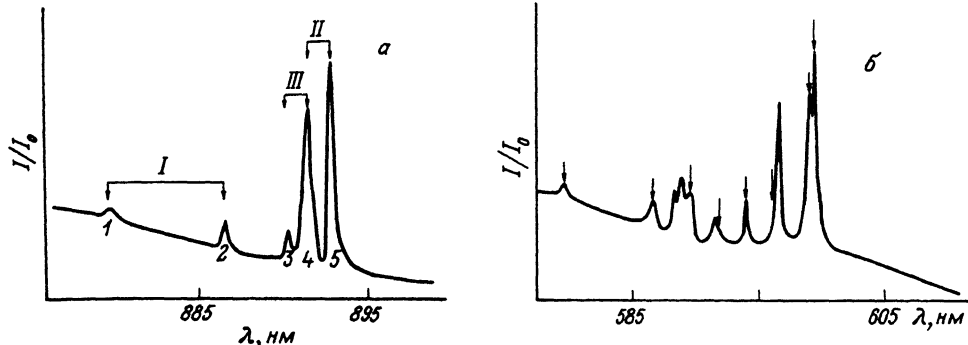


Рис. 1. Спектры поглощения ионов неодиима в оксисульфиде лантана при гелиевой температуре. а — переход ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4F_{3/2}$, б — переход ${}^4I_{3/2} \rightarrow {}^4G_{5/2} + {}^2G_{7/2}$.

На рис. 2 представлены спектры люминесценции на переходе ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ при возбуждении кристаллов светом с разными длинами волн при гелиевой температуре. При возбуждении светом с длиной волны $\lambda_B = 598.8$ нм в спектре люминесценции (рис. 2, в) наблюдается пять линий, при этом положение первой линии совпадает с положением линии, обозначенной в спектре поглощения (рис. 1) цифрой 5. Этот центр будем обозначать цифрой II. При возбуждении светом с длиной волны $\lambda_B = 599.2$ нм (рис. 2, б) также наблюдается пять линий. При этом все линии, кроме первой, смещены в длинноволновую область по сравнению с линиями, наблюдаемыми в спектре на рис. 2, в. Этот факт свидетельствует о том, что центр II, значения энергии нижнего штарковского уровня которого определяются положением линии 5, представляет собой «совокупность» центров с близким положением штарковских подуровней. При возбуждении светом с разными длинами волн (кроме длин волн 598.8 и 599.2 нм), которые на рис. 1, б указаны стрелками, наблюдались новые линии в спектрах люминесценции и отсутствовали линии, обозначенные в спектрах поглощений цифрами 3 и 4.

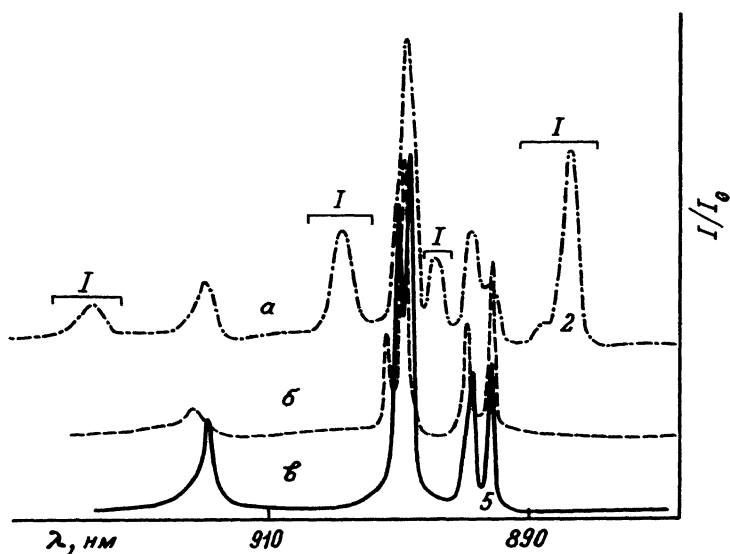


Рис. 2. Спектры люминесценции ионов неодиима в $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}-0.05$ вес.% Nd^{3+} на переходе ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ при гелиевой температуре при возбуждении светом с длиной волны $\lambda_B = 579.6$ (а), 599.2 (б), 598.8 нм (в).

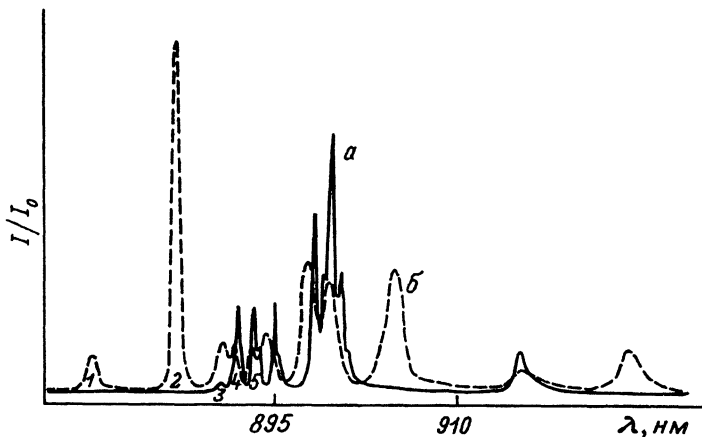


Рис. 3. Спектры люминесценции ионов Nd^{3+} в $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$ —0.05 вес.% Nd^{3+} на переходе ${}^4f_{3/2} \rightarrow {}^4I_{3/2}$ при азотной температуре.

Время задержки 0 (а), 150 мкс (б); время стробирования 400 (а), 50 нс (б); длина волны возбуждающего света $\lambda_B = 599.2$ (а), 579.6 нм (б).

На рис. 2, а представлен один из этих спектров, полученный при возбуждении светом с длиной волны $\lambda_B = 579.6$ нм. В этом спектре положение первой линии совпадает с положением линии, обозначенной цифрой 2 в спектре поглощения. Новые пять линий, появившиеся в этом спектре, идентифицируем как принадлежащие центру I. Ясно, что значение энергии верхнего штарковского уровня мультиплета ${}^4F_{3/2}$ центра I будет определяться положением линии I. Линия 4 уширена по сравнению с линиями 3 и 5 (рис. 1, а), и поэтому мы предполагаем,

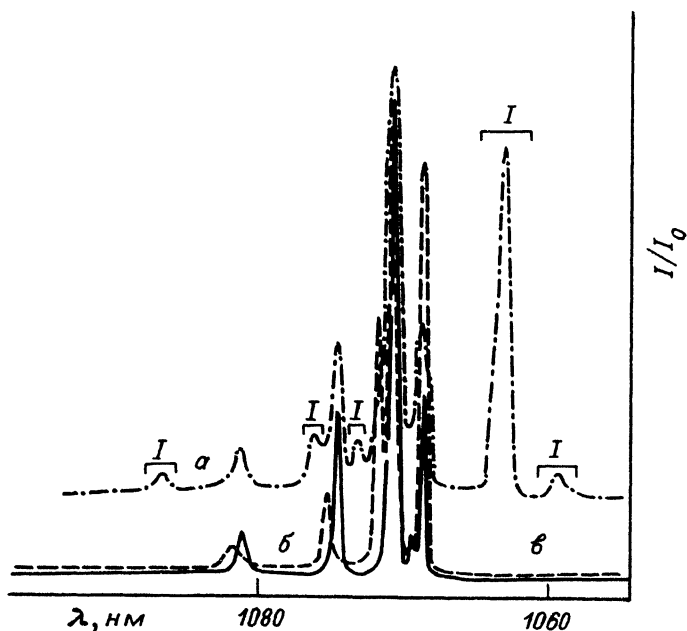


Рис. 4. Спектры люминесценции ионов неодима в $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$ —0.05 вес.% Nd^{3+} на переходе ${}^4f_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ при гелиевой температуре при возбуждении светом с длиной волны $\lambda_B = 579.6$ (а), 598.8 (б), 599.2 нм (в).

Мультиплет	[¹]	[²]	[³]		Наст. раб.		
			I	II	I	II	III
${}^4I_{9/2}$	0	0	0	0	0	0	
	23	25	19	19	13	21	
	47	75	76	134	135	81	
	79	93	86	225	221	88	
	90	270	266	450	449	267	
${}^4I_{11/2}$	1880	1880	1882	1885	1835	1882	
	1889		1894	1888	1888	1894	
	1902		1910	2000		1909	
	1909	1908	1961	2022	2019	1959	
	1959	1958	2040	2060	2056	2045	
	2050	2045	2053	2196	2190		
${}^4F_{3/2}$	11198	11191	11207	11237	11278	11201	11217
	11214	11209	11222	11362	11364	11217	11232

что она образована наложением линий, соответствующих верхнему шарковскому уровню центра II и нижнему — центра III. Таким образом, мы считаем, что линии 1 и 2 (рис. 1, а) относятся к первому центру, 4 и 5 — ко второму, а 3 и 4 — к третьему.

Интересно отметить, что при низкой гелиевой температуре не наблюдается свечения III центра на переходах ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$, ${}^4I_{9/2}$. Это обстоятельство можно объяснить «необратимым» безызлучательным переносом энергии от центра III к центру II, чему способствует хорошее перекрытие соответствующих спектральных линий. При более же высокой (азотной) температуре при возбуждении светом с $\lambda_B = 579.6$ нм (рис. 3, в) наблюдается свечение всех центров, а при возбуждении светом с длиной волны $\lambda_B = 599.2$ нм наблюдаются только линии II и III центра (рис. 3, а). Появление в спектрах люминесценции в этом случае линий, относящихся к III центру, объясняется тем, что при более высоких, чем 4.2 К, температурах заселяются верхние шарковские уровни мультиплетов ${}^4F_{3/2}$ центра II, при этом появляется «обратная» передача энергии от центра II к центру III.

На рис. 4 представлены спектры люминесценции Nd^{3+} на переходе ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ при гелиевой температуре при возбуждении светом с разными длинами волн. При возбуждении светом с длиной волны $\lambda_B = 598.8$ нм (рис. 4, а) наблюдается пять линий II центра, а при возбуждении светом с длиной волны $\lambda_B = 579.6$ нм (рис. 4, а) — пять линий, относящихся к центру I. Из этого рисунка видно, что при возбуждении светом с длиной волны $\lambda_B = 599.2$ нм (рис. 4, в), так же как в спектрах, относящихся к переходу ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$, наблюдается смещение некоторых линий относительно спектра, регистрируемого при возбуждении $\lambda_B = 598.8$ нм, которое подтверждает сделанный ранее вывод о том, что II центр представляет собой «совокупность» близких центров.

Значения энергий шарковских уровней мультиплетов ${}^4I_{9/2}$, ${}^4I_{11/2}$, ${}^4F_{3/2}$ центра II Nd^{3+} в кристалле $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$ практически совпадают с аналогичными значениями, полученными для центра I в работе [3] (см. таблицу). Шарковская структура мультиплетов ${}^4I_{9/2}$ центра, I близка к шарковской структуре мультиплетов ${}^4I_{9/2}$ центра, обозначаемого в работе [3] как II, а шарковская структура мультиплетов ${}^4I_{11/2}$, ${}^4F_{3/2}$ этих центров отличается от данных [3]. Отметим, что в работе [3] не обнаружен центр III.

Нами были изучены также кинетики затухания люминесценции с уровня ${}^4F_{3/2}$ Nd^{3+} для каждого центра при азотной температуре при селективном лазерном возбуждении. Кривая затухания люминесценции для центра I практически экспоненциальна, при этом время жизни уровня ${}^4F_{3/2}$ Nd^{3+} состав-

ляло около 120 мкс. На начальных участках кинетики люминесценции центров II и III имела место слабая неэкспоненциальность, связанная, по-видимому, с обменом энергии между ними; при этом на дальних стадиях времена затухания люминесценции составили 116 мкс.

Авторы искренне благодарны Д. С. Холодному за предоставление образцов и А. А. Соболю за помощь в проведении экспериментов.

Список литературы

- [1] Alves R. V., Buchanan R. A., Wickersheim K. A., Yates E. A. C. // *J. Appl. Phys.* 1971. V. 42. N 8. P. 3043—3048.
- [2] Брискина Ч. М., Ральченко В. И., Пономарев Н. М., Логинова В. М., Молчанова В. С. // Тугоплавкие соединения РЗ металлов. Новосибирск: Наука, 1979. С. 227—231.
- [3] Холодный Д. С. // Автореф. канд. дис. М., 1986.

Институт общей физики
Москва

Поступило в Редакцию
18 октября 1991 г.

В окончательной редакции
4 февраля 1992 г.
