© Шарова И. С., Иванова Т. Ю., Маньшина А. А.

## ИССЛЕДОВАНИЕ СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ХАЛЬ-КОГЕНИДНЫХ СТЕКОЛ СИСТЕМЫ Ga-Ge-S:Er<sup>3+</sup>

Санкт – Петербургский Государственный Университет, НИИ Российский центр лазерной физики, Россия, 198904, Санкт-Петербург, Петродворец, Ульяновская ул., 5

Определены спектроскопические характеристики халькогенидных стекол системы Ga—Ge—S: $Er^{3+}$ . По данным спектроскопии поглощения рассчитаны силы осцилляторов, параметры интенсивности Джадда—Офельта ( $\Omega_t$ ), вероятности спонтанных излучательных переходов, радиационные времена жизни уровней для двух серий халькогенидных стекол системы Ga—Ge—S, активированных ионами  $Er^{3+}$ : при фиксированном составе матрицы стекла ( $0.15Ga_2S_3\cdot 0.85GeS_2$ ) изменялась концентрация  $Er_2S_3$  от 0.49 до 4.64 мол. %; при фиксированной концентрации  $Er_2S_3$  1.94 мол. % изменялось содержание  $Ga_2S_3$  от 10 до 30 мол. % в стекле.

Проанализирована зависимость указанных спектроскопических параметров от состава халькогенидных стекол. Установлено, что силы осцилляторов и вероятности спонтанных излучательных переходов  $Er^{3+}$  в халькогенидной основе выше, чем в фосфатной, германатной и теллуритной матрицах.

Введение. Особый интерес для квантовой оптоэлектроники представляют оптические материалы, активированные редкоземельными ионами (РЗИ). Высокоэффективные лазеры, усилители, преобразователи ИК излучения могут быть успешно реализованы на их основе. Интерес к халькогенидным стеклам (ХГС) обусловлен отсутствием в их колебательном спектре высокоэнергетических фононов, что приводит к низкой вероятности многофононной безызлучательной релаксации редкоземельных ионов. Еще одним важным свойством ХГС является высокий показатель преломления (>2.1), благодаря чему ХГС характеризуются высокими сечениями поглощения и излучения редкоземельных ионов [1]. ХГС также обладают полупроводниковыми свойствами [2–5], сохраняют стеклообразующую способность при введении высоких концентраций редкоземельных ионов [6–8]. Помимо этого ХГС имеют широкую область прозрачности — от видимой до ИК области, причем изменением состава ХГС можно добиваться значительного смещения границ области прозрачности [8]. Все эти свойства, а также относительная легкость синтеза ХГС сделали их привлекательной основой для легирования редкоземельными элементами.

Выбор редкоземельного иона-активатора при создании новых оптических сред определяется рабочей длиной волны. Так, например, для решения задач волоконной оптики создание устройств, работающих на длинах волн 0.8, 1.3 и 1.5 мкм, имеет принципиальное значение. Это связано с тем, что кварцевые оптические волокна имеют три основных рабочих диапазона: первый (около 0.8 мкм) соответствует длине волны GaAs лазерного диода, второй (1.3 мкм) – области минимальной дисперсии и, наконец, третий (1.5 мкм) – области минимальных оптических потерь. Эрбий является идеальным ионом для работы в областях 820 и 1550 нм, поскольку указанные полосы соответствуют электронным переходам иона эрбия из основного состояния  ${}^4I_{15/2}$  в возбужденные  ${}^4I_{9/2}$  и  ${}^4I_{13/2}$ .

На базе ХГС, легированных эрбием, могут быть разработаны эффективные визуализаторы ИК-излучения, волоконно-оптические усилители, активные устройства интегральной оптики и т.д. Хотя халькогенидные стекла считаются хорошо изученными (определены области стеклообразования большого количества стеклообразующих систем, исследованы их химические, физические и оптические свойства, отработаны методики синтеза), интерес исследователей к халькогенидным стеклам не уменьшается именно благодаря возможности варьирования в широких пределах их параметров при изменении состава ХГС [9–12].

Предметом исследования данной работы являлись две серии халькогенидных стекол системы  $Ga-Ge-S:Er^{3+}$ : при фиксированном составе матрицы стекла  $(0.15Ga_2S_3\cdot0.85GeS_2)$  изменяется концентрация  $Er_2S_3$  от 0.49 до 4.64 мол. %; при фиксированной концентрации  $Er_2S_3$  (1.94 мол. %) изменяется содержание  $Ga_2S_3$  от 10 до 30 мол. % в стекле.

Система Ga—Ge—S была выбрана объектом исследования, поскольку она обладает более коротковолновым краем фундаментального поглощения по сравнению с другими халькогенидными стеклообразными материалами [13] и сохраняет стеклообразующую способность при введении значительного количества халькогенидов редкоземельных элементов [14].

Цель работы – исследование зависимости спектроскопических параметров XГС этой системы от концентрации  $Er_2S_3$  и от содержания  $Ga_2S_3$ .

Экспериментальная часть. Халькогенидные стекла синтезировались в откачанных до давления  $10^{-5}$  мм рт. ст. кварцевых ампулах, помещенных в качающиеся печи. Для синтеза использовались галлий и германий с концентрацией основного вещества 99.999 %, сера и эрбий – 99.95 %. Синтез проводился при постоянном перемешивании и температуре  $1100~^{\circ}$ C в течение  $12~^{\circ}$ 4. Область стеклообразования исследуемой халькогенидной системы (Ga–Ge–S: $Er^{3+}$ ) простирается от 0 (чистого GeS<sub>2</sub>) до  $42~^{\circ}$ 8 мол. %  $Ga_2S_3$ .

Образцы ХГС представляли собой плоскопараллельные полированные пластинки толщиной 0.5 мм. Для решения поставленной задачи в работе использовался метод спектроскопии поглощения, все измерения проводились при комнатной температуре.

Экспериментальная установка включала в себя источник оптического излучения (вольфрамовая ВАND — лампа типа СИРШ-100 со стандартной цветовой температурой 2840 К), монохроматор МДР-6, фотоприемник ФЭУ-119 (область спектральной чувствительности 400–800 нм) и ФЭУ-62 (область спектральной чувствительности 400–1200 нм), германиевый фотодиод (область спектральной чувствительности 1000–2000 нм).

**Обсуждение и результаты.** На рис. 1 представлен спектр поглощения одного из исследуемых стекол системы Ga—Ge—S: $\mathrm{Er}^{3+}$  в области от 500 до 2000 нм. Поглощение в области 500 нм связано с оптическим поглощением матрицы стекла (переходы валентная зона—зона проводимости). Полосы поглощения в областях 537, 553, 670, 810, 990 и 1550 нм связаны с поглощением ионами  $\mathrm{Er}^{3+}$  и соответствуют переходам из основного состояния  $\mathrm{Er}^{3+}$  ( $^4I_{15/2}$ ) на уровни  $^2H_{11/2}, ^4S_{3/2}, ^4F_{9/2}, ^4I_{9/2}, ^4I_{11/2}, ^4I_{13/2}$  соответственно.

Силы осцилляторов  $f_j$  для вышеперечисленных переходов были рассчитаны по формуле (1) из [15, 16]:

$$f_j = \frac{m_0 c 9 n_{\pi}}{\text{pe}^2 (n_{\pi}^2 + 2)^2 N_0} \int k(\pi) d\pi , \qquad (1)$$

где  $N_0$  — концентрация ионов  $\mathrm{Er}^{3+}$ ,  $k(\lambda)$  — коэффициент поглощения на длине волны  $\lambda$ , e — заряд электрона, c — скорость света,  $n_{\lambda}$  — показатель преломления. Полученные результаты представлены в табл. 1 и 2. Погрешность вычислений не превышает 10 %.

По данным, представленным в табл. 1 и 2, построены графики зависимости сил осцилляторов от концентрации  $Er_2S_3$  (рис. 2, 3) и от содержания  $Ga_2S_3$  (рис. 4) в исследуемой системе стекол.

Из представленных на рис. 2 и 3 зависимостей видно, что увеличение концентрации  $\rm Er_2S_3$  от 0.49 до 4.64 мол. % приводит к значительному изменению сил осцилляторов только для гиперчувствительного перехода  $^4I_{15/2}$ — $^2H_{11/2}$ . Причем увеличение концентрации  $\rm Er_2S_3$  от 1.94 до 4.64 мол. % в системе Ga—Ge—S: $\rm Er^{3+}$  с матрицей фиксированного состава 0.15 $\rm Ga_2S_3$ ·0.85 $\rm GeS_2$  ведет к уменьшению (почти в два раза) сил осцилляторов перехода  $\rm Er^{3+}$   $^4I_{15/2}$ — $^2H_{11/2}$  (рис. 3).

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Гиперчувствительными называются переходы, для которых выполняется следующее правило отбора:  $|\Delta J| \le 2$ ,  $|\Delta L| \le 2$ ,  $|\Delta L| \le 2$ ,  $|\Delta S| = 0$ , такие переходы чувствительны даже к слабым изменениям кристаллического поля.

Поскольку при увеличении концентрации  $Er_2S_3$  значение сил осцилляторов постоянно для всех переходов, кроме гиперчувствительного, то можно сделать предположение о постоянстве радиационного времени жизни уровней РЗИ для первой серии стекол исследуемой системы.

Однако изменение содержания  $Ga_2S_3$  в стекле (10–30 мол. %) влечет за собой значительное изменение сил осцилляторов для всех переходов иона  $Er^{3+}$  (здесь в качестве примера представлена зависимость для перехода  ${}^4I_{15/2} - {}^4I_{11/2}$  (рис. 4)). Увеличение содержания  $Ga_2S_3$  от 15 до 30 мол. % в исследуемой системе, с фиксированной концентрацией  $Er_2S_3$  (1.94 мол. %) приводит к уменьшению сил осцилляторов перехода  $Er^{3+}$   ${}^4I_{15/2} - {}^4I_{11/2}$  (рис. 4).

Используя полученные значения сил осцилляторов (табл. 1, 2) методом наименьших квадратов были определены параметры интенсивности Джадда-Офельта ( $\Omega_t$ ) [15, 16] для исследуемых серий:

$$f_{j} = \frac{8pm_{0}\Pi_{J}}{3\hbar(2J+1)} \sum_{t=2.4.6} \Omega_{t} \left| \left\langle f^{N}[S,L]J \right| U^{(t)} \right| f^{N}[S',L']J' \right\rangle \right|^{2}, \tag{2}$$

где  $< \parallel U^{(t)} \parallel > -$  дважды приведенные матричные элементы единичных тензорных операторов  $U^{(t)}$  в приближении промежуточной связи (их числовые значения можно считать не зависимыми от типа основы; для ионов  $\mathrm{Er}^{3+}$  их значения были рассчитаны в [17]); J- полный угловой момент начального состояния;  $m_0-$  масса электрона. Полученные данные представлены в табл. 3, 4.

Анализ зависимости параметров интенсивности Джадда-Офельта от состава халькогенидных стекол позволяет исследовать структурные особенности этих стекол.

Так, из представленных на рис. 5–7 графиков зависимостей  $\Omega_t$  от концентрации  $\mathrm{Er}^{3+}$  видно, что при изменении концентрации  $\mathrm{Er}_2\mathrm{S}_3$  (от 0.49 до 4.64 мол. %) меняется только параметр  $\Omega_2$ , а  $\Omega_6$  и  $\Omega_4$  практически не меняются. Считается [18–22], что параметр  $\Omega_2$  наиболее чувствителен к степени асимметрии кристаллического поля на РЗИ и к изменению энергетического зазора между  $4f^{N-}$  и  $4f^{N-1}5d^1$  состояниями РЗИ, а параметр  $\Omega_6$  наиболее чувствителен к изменению электронной плотности 4f- и 5d-оболочек,

Изменения энергетического зазора между  $4f^{N-1}$  и  $4f^{N-1}5d^{1}$ -состояниями и электронной плотности 4f- и 5d-оболочек отражают изменение степени ковалентности связей РЗИ с другими элементами.

Так как параметр  $\Omega_4$  является результатом одновременного влияния указанных факторов, что иногда не позволяет однозначно определить причины изменения этого параметра, то анализ структурных изменений в исследуемой матрице проводился на основе параметров  $\Omega_2$  и  $\Omega_6$ .

На основе полученных данных можно сделать вывод о том, что с изменением концентрации  $Er_2S_3$  в исследуемом стекле происходят изменения только в степени асимметрии кристаллического поля ионов окружения РЗИ. Причем из рис. 5 видно, что увеличение концентрации  $Er_2S_3$  от 1.94 до 4.64 мол. % ведет к уменьшению  $\Omega_2$ , а значит, согласно [18–22], это приводит к уменьшению степени асимметрии кристаллического поля.

Из графиков зависимости  $\Omega_t$  от содержания  $Ga_2S_3$  (рис. 8–10) видно, что изменение содержания  $Ga_2S_3$  от 10 до 30 мол. % приводит к изменению степени ковалентности связи ионов окружения РЗИ, поскольку меняются параметры  $\Omega_2$  и  $\Omega_6$ . Из рис. 10 следует, что при увеличении содержания  $Ga_2S_3$  от 15 до 30 мол. % параметр интенсивности  $\Omega_6$  уменьшается, а следовательно, согласно [18–22], уменьшается степень ковалентности связи между ионами окружения и РЗИ.

Кроме того, обнаружена корреляция зависимостей положения края оптического поглощения и одного из параметров интенсивности Джадда—Офельта ( $\Omega_6$ ) от содержания  $Ga_2S_3$ . Анализ зависимостей, представленных на рис. 11, показал, что при увеличении содержания  $Ga_2S_3$  от 10 до 15 мол. % край оптического поглощения сдвигается в ИК область, а параметр интенсивности  $\Omega_6$  увеличивается.

Известно, что положение края оптического поглощения однозначно связано с оптической шириной запрещенной зоны [23], а именно:

$$\lambda_c = hc/E_g \tag{3}$$

где  $\lambda_c$  – положение края оптического поглощения, а  $E_g$  – ширина запрещенной зоны.

Следовательно, при сдвиге края оптического поглощения в ИК область, согласно формуле (3), происходит уменьшение ширины запрещенной зоны и, как следствие, уменьшение энергии связи, необходимой для перехода электрона из валентной зоны в зону проводимости. А увеличение параметра  $\Omega_6$ , согласно [18–22], свидетельствует об увеличении степени ковалентности связи между ионами окружения и РЗИ, т. е. связь становится менее прочной (энергия связи уменьшается).

Таким образом, изменение содержания  $Ga_2S_3$  в исследуемом стекле приводит к изменениям ширины запрещенной зоны и степени ковалентности связи (энергии связи), а именно: при увеличении содержания  $Ga_2S_3$  от 10 до 15 мол. % в исследуемом стекле происходит уменьшение ширины запрещенной зоны и увеличение степени ковалентности связи (уменьшение энергии связи) (рис. 11); дальнейшее увеличение содержания  $Ga_2S_3$  (от 15 до 30 мол. %) приводит к увеличению ширины запрещенной зоны и уменьшению степени ковалентности связи (увеличение энергии связи) (рис. 11).

Используя рассчитанные параметры интенсивности из [15, 16], были определены вероятности спонтанных излучательных переходов ( $A_i$ )

$$A_{j}[(S,L)J;(S',L')J'] = \frac{64p^{4}e^{2}n_{\pi}(n_{\pi}^{2}+2)^{2}}{12pe_{0}h(2J+1)9\pi^{3}} \cdot \sum_{t=2,4,6} \Omega_{t} \left| \left\langle (S,L)J \right| \left| U^{(t)} \right| \left| (S',L')J' \right\rangle \right| . \tag{4}$$

Полученные результаты представлены в табл. 5 и 6. Погрешность расчетов не превышает 5 %.

Кроме этого, согласно теории Джадда—Офельта [15, 16], было рассчитано радиационное время жизни уровней ( $\tau_{\text{изл}}$ )

$$\tau_{i \text{ M3JI}} = \left(\sum_{S',L',j'} A[(S,L)J;(S',L')J']\right)^{-1} . \tag{5}$$

Анализ зависимости радиационного времени жизни уровней ( $\tau_{\text{изл}}$ ) от концентрации  $\text{Er}_2\text{S}_3$  в исследуемом стекле показал, что увеличение концентрации  $\text{Er}_2\text{S}_3$  не приводит к изменению  $\tau_{\text{изд}}$  для уровней  ${}^4S_{3/2}$ ,  ${}^4F_{9/2}$ ,  ${}^4I_{11/2}$  (рис. 12). Если теперь сравнить рис. 12 и 2, то можно увидеть, что предположение о постоянстве радиационного времени жизни уровней РЗИ в исследуемой матрице стекла, вытекающее из постоянства сил осцилляторов при изменении концентрации эрбия, подтверждается.

В итоге был проведен сравнительный анализ спектроскопических характеристик стекол исследуемой системы с данными для оксидных стекол представленными в [24]. В табл. 7 представлены силы осцилляторов и параметры интенсивности Джадда-Офельта, полученные для исследуемой халькогенидной системы Ga-Ge-S:Er<sup>3+</sup>, а также для фосфатных, германатных, теллуритных стекол по данным работы [24]. Из табл. 7 видно, что силы осцилляторов и параметры интенсивности для исследуемой системы превосходят соответствующие параметры для оксидных стекол (фосфатных, германатных, теллуритных).

Кроме того, следует отметить, что параметр  $\Omega_2$  исследуемой системы примерно в два раза превосходит тот же параметр для оксидных стекол. Такое относительно большое значение параметра  $\Omega_2$  позволяет предположить, что для халькогенидных стекол характерна большая асимметрия кристаллического поля на РЗИ и, кроме того, энергетический зазор между  $4f^{N}$ - и  $4f^{N-1}5d^{1}$ -конфигурациями меньше, чем для других стекол. Таким образом, в халькогенидных стеклах наблюдается большее смешение состояний различной четности, что должно приводить к большим вероятностям переходов РЗИ.

В табл. 8 представлены значения вероятностей спонтанных излучательных переходов для некоторых уровней эрбия в составе различных стеклообразных систем. Как видно из табл. 8, халькогенидные стекла имеют большие значения вероятностей спонтанных излучательных переходов по сравнению с оксидными стеклами, что обусловлено большими значениями параметров интенсивности Джадда—Офельта и высоким показателем преломления, характерными для исследуемой основы.

Таким образом, можно сделать вывод о том, что исследуемые стекла  $Ga-S:Er^{3+}$  являются более перспективными оптическими материалами по сравнению с фосфатными, германатными и теллуритными, поскольку имеют более высокие вероятности спонтанных излучательных переходов ионов  $Er^{3+}$  и силы осцилляторов.

**Заключение.** Исследование спектроскопических параметров халькогенидных стекол системы  $Ga-Ge-S:Er^{3+}$  показало, что увеличение концентрации  $Er_2S_3$  приводит к уменьшению степени асимметрии кристаллического поля окружения иона эрбия, а увеличение содержания  $Ga_2S_3$  – к уменьшению степени ковалентности связи между ионами окружения и редкоземельными ионами.

Предполагается, что уменьшение степени асимметрии кристаллического поля обусловлено тем, что в исследуемых халькогенидных стеклах состав второй координационной сферы эрбия становится более однородным.

Кроме того, продемонстрирована корреляция ширины запрещенной зоны и степени ковалентности связи окружения редкоземельных ионов в стекле при изменении содержания  $Ga_2S_3$ . На основе экспериментальных результатов установлено, что по сравнению с оксидными стеклами халькогенидные имеют более высокие вероятности спонтанных излучательных переходов ионов  $Er^{3+}$  и силы осцилляторов, что делает их наиболее перспективными люминесцентными материалами.

Авторы благодарят Я. Г. Григорьеву за синтез образцов ХГС, А. В. Поволоцкого за помощь в экспериментальных исследованиях.

## Список литературы

- 1. *Turnbull D. A.*, *Gu S. Q.*, *Bishop S. D.* Photoluminescence studies of broad-band excitation mechanisms for Dy emission in Dy: As<sub>12</sub>Ge<sub>33</sub>Se<sub>35</sub> glasses // J. Appl. Phys. 1996. V. 80(4). P. 2436–2441.
- 2. *Мотт Н., Дэвис Э.* Электронные процессы в некристаллических веществах. Т. 2. М.: Мир, 1982. 658 с.
- 3. *Барановский С. Д., Карпов В. Г.* Локализованные электронные состояния в стеклообразных полупроводниках // ФТП. 1987. Т. 21. №1. С. 3–17.
- 4. *Mott N. F., Davis E. A., Street R. A.* States in the gap and recombination in amorphous semiconductors // Adv. Phys. 1977. V. 24. P. 273–277.
- 5. Street R. A. Luminescence in amorphous semiconductors // Adv. Phys. 1976. V. 25. N 4.

- P. 397-454.
- 6. Дегтярев С. В., Маньшина А. А., Курочкин А. В., Жужельский Д. В., Григорьев Я. Г., Тверянович Ю. С. Стеклообразование и люминесценция стекол системы  $Nd_2S_3$ – $GeS_2$  // Физ. и хим. стекла. 2001. Т. 27. № 3. С. 318–325.
- 7. *Man'shina A. A., Kurochkin A. V, Degtyarev S. V., Grigor'ev Ya. G., Tverjanovich A. S., Tver'yanovich Yu. S., Smirnov V. B.* Glasses of the Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>–GeS<sub>2</sub> system doped with rare-earth ions (Nd<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup>) as active optical materials // 5/2001, Proc. SPIE. 2001. V. 4429. P. 80–88.
- 8. *Тверянович Ю. С.* Халькогенидные стекла полифункциональный материал современной техники // Петербургский журнал электроники. 1993. № 1. С. 66–72.
- 9. *Seddon A. B.* Chalcohalides: glass-forming systems and progress in application of percolation theory // J. Non-Crystalline Solids. 1997. V. 213/214. P. 22–29.
- 10. *Mitkova M., Boolchand P.* Microscopic origin of the glass forming tendency in chalcogenides and constraint theory // J. Non-Crystalline Solids. 1998. V. 240. P. 1–21.
- 11. Meresse Y., Fonteneau G., Lucas J. New chalcogenide glasses in the system BaS–CdS–GeS<sub>2</sub> // J. Non-Crystalline Solids. 1997. V. 213/214. P. 55–57.
- Morgan S. P., Furniss D., Seddon A. B., Moore M. W. Effect of glass purity on the glass stability and physical properties of Ga–La–S glasses // J. Non-Crystalline Solids. 1997. V. 213/214. P. 72–78.
- 13. *Борисова* 3. У. Халькогенидные полупроводниковые стекла. Л.: Изд. ЛГУ, 1983. 344 с.
- 14. *Виноградова Г. 3*. Стеклообразование и фазовые равновесия в халькогенидных системах. М.: Наука, 1984. 176 с.
- 15. *Мак А. А, Сомс Л. Н., Фромзель В. А., Яшин В. Е.* Лазеры на неодимовом стекле. М.: Наука, 1990. 288 с.
- 16. Ofelt G. S. Intensities of crystal spectra of rare-earth ions // J. Chem. Phys. 1962. V. 37. N 3. P. 511–520.
- 17. *Weber M. J.* Probabilities for radiative and nonradiative decay of Er<sup>3+</sup> in LaF<sub>3</sub> // Phys. Rev. 1967. V. 157. N 2. P. 262–271.
- 18. *Ebendorff-Heidepriem H., Ehrt D., Bettinelli M., Speghini A.* Effect of glass composition on Judd–Ofelt parameters and radiative decay rates of Er<sup>3+</sup> in fluoride phosphate and phosphate glasses // J. Non-Crystalline Solids. 1998. V. 240. P. 66–78.
- 19. Ravi Kanth Kumar V. V., Bhatnagar Anil K. Effect of modifier ions on the covalency of Nd<sup>3+</sup> ions in cadmium borate glasses // Opt. Mater. 1998. N 11. P. 41–51.
- 20. *Hiromichi Takebe, Yoshikazu Nageno, Kenji Morinaga*. Compositional dependence of Judd-Ofelt parameters in silicate, borate, and phosphate glasses // J. Amer. Cream. Soc. 1995.

- V. 78. N 5. P. 1161-1168.
- 21. *Tanabe S., Ohyagi T., Soga N., Hanada T.* Compositional dependence of Judd–Ofelt parameters of Er<sup>3+</sup> ions in alkali-metal borate glasses // Phys. Rev. B. 1992. P. 3305–3310.
- 22. *Yoshikazu Nageno, Hiromichi Takebe, Kenji Morinaga*. Correlation between radiative transition probabilities of Nd<sup>3+</sup> and composition in silicate, borate, and phosphate glasses // J. Amer. Ceram. Soc. 1993. V. 76. N 12. P. 3081–3086.
- 23. *Сорокин Ю. М., Ширяев В. С.* Оптические потери в световодах. Н. Новгород: Изд. ННГУ, 2000. 324 с.
- 24. *Pelle F., Gardant N., Auzel F.* Effect of excited-state population density on nonradiative multiphonon relaxation rates of rare-earth ions // J. Opt. Soc. Amer. 1998. V. 15. N 2. P. 667–669.

## Подписи к рисункам

Шарова, ФХС, 291

- Рис. 1. Спектр поглощения XГС системы Ga-Ge-S:Er<sup>3+</sup>.
- Рис. 2. Зависимость сил осциллятора переходов иона  ${\rm Er}^{3^+}$  от концентрации  ${\rm Er}_2 S_3$  в стекле системы  ${\rm Ga-Ge-S:Er}^{3^+}$  .

Переходы:  ${}^{4}I_{15/2} \rightarrow {}^{4}F_{9/2}(I)$ ,  ${}^{4}I_{15/2} \rightarrow {}^{4}I_{11/2}(2)$ ,  ${}^{4}I_{15/2} \rightarrow {}^{4}S_{3/2}(3)$ .

- Рис. 3. Зависимость силы осциллятора перехода  ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^2H_{11/2}$  иона  ${\rm Er}^{3+}$  от концентрации  ${\rm Er}_2{\rm S}_3$  в стекле системы  ${\rm Ga-Ge-S:Er}^{3+}$  .
- Рис. 4. Зависимость силы осциллятора перехода  ${}^4I_{15/2} \to {}^4I_{11/2}$  иона  ${\rm Er}^{3+}$  от содержания  ${\rm Ga_2S_3}$  в системе  ${\rm Ga-Ge-S:Er}^{3+}$  .
- Рис. 5. Зависимость  $\Omega_2$  от содержания  $Er_2S_3$  в системе Ga–Ge–S:  $Er^{3+}$ .
- Рис. 6. Зависимость  $\Omega_4$  от содержания  $Er_2S_3$  в системе Ga–Ge–S:  $Er^{3+}$ .
- Рис. 7. Зависимость  $\Omega_6$  от содержания  $Er_2S_3$  в системе Ga–Ge–S:  $Er^{3+}$  .
- Рис. 8. Зависимость  $\Omega_2$  от содержания  $Ga_2S_3$  в системе  $Ga-Ge-S:Er^{3+}$  .
- Рис. 9. Зависимость  $\Omega_4$  от содержания  $Ga_2S_3$  в системе Ga–Ge–S: $Er^{3+}$ .
- Рис. 10. Зависимость  $\Omega_6$  от содержания  $Ga_2S_3$  в системе  $Ga-Ge-S:Er^{3+}$ .
- Рис. 11. Зависимость  $\Omega_6$  и ширины запрещенной зоны  $(E_g)$  системы Ga–Ge–S: ${\rm Er}^{3+}$  от содержания  ${\rm Ga}_2{\rm S}_3$  .
- Рис. 12. Зависимость радиационного времени жизни  $(\tau_{\rm изл})$  переходов  ${\rm Er}^{3+}$  от концентрации  ${\rm Er}_2 S_3$  в системе Ga–Ge–S: ${\rm Er}^{3+}$ .

Переходы:  ${}^4I_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  (*I*),  ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  (*2*),  ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  (*3*).

Tаблица 1 Силы осцилляторов иона  $Er^{3+}$  в системе  $Ga-Ge-S:Er^{3+}$  при изменении содержания  $Er_2S_3$  от  $0.49\,$  до  $4.64\,$  мол. %

	Содержание Er <sub>2</sub> S <sub>3</sub> , мол. %						
Переходы	0.49	0.98	1.46	1.94	2.88	3.78	4.64
	Силы осцилляторов $(f_{j, 10}^{-6})$						
$^{2}H_{11/2} \rightarrow ^{4}I_{15/2}$	16.64	18.09	15.01	16.83	22.8	13.07	10.18
${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$	0.56	0.77	0.52	0.74	0.54	0.40	0.47
${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$	4.66	4.44	4.43	4.63	6.40	3.34	4.30
$^{4}I_{9/2} \rightarrow ^{4}I_{15/2}$	1.29	0.56	0.89	1.21	1.35	0.56	0.55
$^{4}I_{11/2} \rightarrow ^{4}I_{15/2}$	1.55	1.20	1.43	1.27	1.94	1.13	1.22

 $\it T$  а б л и ц а  $\it 2$  Силы осцилляторов иона  $\it Er^{3+}$  в системе  $\it Ga-Ge-S:Er^{3+}$  при изменении содержания  $\it Ga_2S_3$  от  $\it 10$  до  $\it 30$  мол.  $\it \%$ 

	Содержание Ga <sub>2</sub> S <sub>3</sub> , мол. %					
Переходы						
	10	15	20	30		
	Силы осцилляторов $(f_{j, 10}^{-6})$					
$^{2}H_{11/2} \rightarrow ^{4}I_{15/2}$	16.01	11.86	15.40	17.12		
${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$	0.57	0.35	0.60	0.46		
${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$	3.84	5.37	4.60	4.60		
$^{4}I_{9/2} \rightarrow ^{4}I_{15/2}$	0.47	0.65	0.62	0.56		
$^{4}I_{11/2} \rightarrow ^{4}I_{15/2}$	0.88	1.70	1.40	1.30		

 $\label{eq:Tadin} \mbox{$T$ add $\pi$ и ца $3$}$  Параметры интенсивности  $\Omega_{t}$  для разной концентрации  $\mbox{Er}_{2}S_{3}$  в системе  $\mbox{$Ga-Ge-S:Er}^{3+}$ 

	Параметры $\Omega_t$ , $10^{-20}$ см $^2$				
Концентрация — Er <sub>2</sub> S <sub>3</sub> , мол. %	$\Omega_2$	$\Omega_4$	$\Omega_6$		
0.49	$6.9 \pm 0.5$	$2.5 \pm 0.2$	$1.7 \pm 0.1$		
0.98	$7.9 \pm 0.1$	$2.34 \pm 0.02$	$1.47 \pm 0.02$		
1.46	$6.3 \pm 0.3$	$2.3 \pm 0.1$	$1.6 \pm 0.1$		
1.94	$7.0 \pm 0.4$	$2.7 \pm 0.1$	$1.4 \pm 0.1$		
2.88	$9.6 \pm 0.5$	$3.5 \pm 0.2$	$2.1 \pm 0.1$		
3.78	$5.7 \pm 0.2$	$1.7 \pm 0.1$	$1.3 \pm 0.1$		
4.64	$3.9 \pm 0.2$	$2.2 \pm 0.1$	$1.6 \pm 0.1$		

 $\label{eq:Tadau} \begin{tabular}{l} $T$ a блица $4$ \\ \begin{tabular}{l} $\Pi$ араметры интенсивности $\Omega_t$ для разного содержания $Ga_2S_3$ в системе \\ \begin{tabular}{l} $Ga-Ge-S:Er^{3+}$ \\ \end{tabular}$ 

	Параметры $\Omega_{t}$ , $10^{-20}$ см $^{2}$			
Концентрация $Ga_2S_3$ , мол. %	$\Omega_2$	$\Omega_4$	$\Omega_6$	
10	$6.9 \pm 0.1$	$2.19 \pm 0.02$	$1.05 \pm 0.01$	
15	$4.4 \pm 0.4$	$2.6 \pm 0.2$	$2.1 \pm 0.2$	
20	$6.5 \pm 0.2$	$2.3 \pm 0.1$	$1.7 \pm 0.1$	
30	$7.3 \pm 0.2$	$2.4 \pm 0.7$	$1.5 \pm 0.1$	

 $T\ a\ б\ n\ u\ u\ a\ 5$  Вероятность спонтанных излучательных переходов ионов  $Er^{3+}$  для разного содержания  $Er_2S_3\ b$  системе  $Ga-Ge-S:Er^{3+}$ 

	Содержание Er <sub>2</sub> S <sub>3</sub> , мол.%						
Переходы	0.49	0.98	1.46	1.94	2.88	3.78	4.64
		Вероятност	гь спонтанн	ых излучат	гельных пер	реходов $A_j$ , с	-1
$^{2}H_{11/2} \rightarrow ^{4}I_{15/2}$	37233	41130	34118	38198	51858	29788	23199
$^{4}S_{3/2} \rightarrow ^{4}I_{15/2}$	6302	5769	6459	5589	8228	5044	6125
${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$	2559	2343	2623	2270	3342	2049	2488
${}^{4}S_{3/2} \rightarrow {}^{4}I_{11/2}$	201	185	205	181	265	159	194
$^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$	333	309	332	316	448	254	315
${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$	8146	7683	7854	8313	11333	5862	7452
${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$	412	399	392	427	577	298	358
${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$	321	308	322	293	425	258	288
$^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$	14	16	13	14	20	12	8
$^{4}I_{9/2} \rightarrow ^{4}I_{15/2}$	785	752	733	854	1126	534	696
$^{4}I_{9/2} \rightarrow ^{4}I_{13/2}$	243	223	249	217	318	194	236
$^{4}I_{11/2} \rightarrow ^{4}I_{15/2}$	815	786	815	746	1079	657	719
$^{4}I_{11/2} \rightarrow ^{4}I_{13/2}$	98	92	98	90	130	77	91

Таблицаб Вероятность спонтанных излучательных переходов ионов  $Er^{3+}$  в стеклах с разным содержанием  $Ga_2S_3$  в системе  $Ga-Ge-S:Er^{3+}$ 

	Содержание $Ga_2S_3$ , мол. %						
Переходы							
	10	15	20	30			
	Вероятность спонтанных излучательных переходов $A_j$ , $c^{-1}$						
	36355	26995	35014	38667			
${}^{4}S_{3/2} \rightarrow {}^{4}I_{15/2}$	4097	8236	6692	5918			
$^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$	1664	3345	2718	2403			
${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$	134	260	212	189			
$^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$	241	409	341	317			
$^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$	6617	9297	7994	7879			
${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$	351	439	399	404			
${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$	230	380	334	309			
$^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$	14	9	13	15			
$^{4}I_{9/2} \rightarrow ^{4}I_{15/2}$	701	831	739	771			
$^{4}I_{9/2} \rightarrow ^{4}I_{13/2}$	159	316	258	229			
$^{4}I_{11/2} \rightarrow ^{4}I_{15/2}$	592	948	844	786			
$^{4}I_{11/2} \rightarrow ^{4}I_{13/2}$	69	119	101	93			

S', L', J'	Силы осцилляторов $(f_{j, 10}^{-6})$ в стеклах				
	Фосфатные	Германатные	Теллуритные	Ga-Ge-S:Er <sup>3+</sup>	
	[24]			данные авторов	
$^{4}I_{11/2}$	0.35	0.27	0.36	1.27	
$^{4}I_{9/2}$	0.40	0.17	0.32	1.21	
$^{4}F_{9/2}$	1.55	0.07	1.34	4.63	
$^{4}S_{3/2}$	0.23	0.12	0.24	0.74	
$^{2}H_{11/2}$	5.96	6.45	5.33	16.83	
n	1.50	1.66	2.15	2.4	
$\Omega_2, 10^{-20} \text{cm}^2$	5.01	6.33	4.61	7.0	
$\Omega_4, 10^{-20} \text{cm}^2$	2.20	0.93	1.74	2.7	
$\Omega_6, 10^{-20} \text{cm}^2$	0.86	0.46	0.91	1.4	

Таблица8 Вероятности спонтанных излучательных переходов иона  $Er^{3+}$  в оксидных и халькогенидных (Ga–Ge–S: $Er^{3+}$ ) стеклах

Переходы	Вероятность спонтанных излучательных переходов $A_j$ , $c^{-1}$				
	Фосфатные	Ga–Ge–S:Er <sup>3+</sup>			
		данные авторов			
$^{4}I_{11/2} \rightarrow ^{4}I_{15/2}$	107	104	377	746	
$\begin{vmatrix} {}^{4}I_{11/2} \rightarrow {}^{4}I_{15/2} \\ {}^{4}I_{13/2} \rightarrow {}^{4}I_{15/2} \end{vmatrix}$	68	55	239	561	

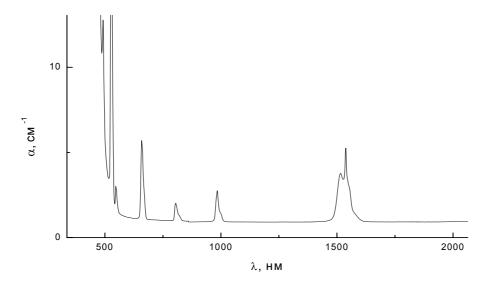


Рис.1

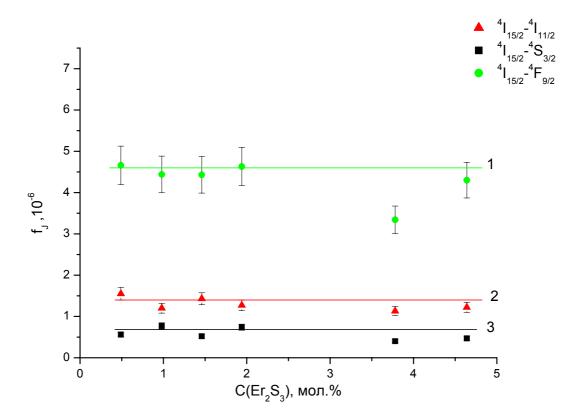


Рис.2

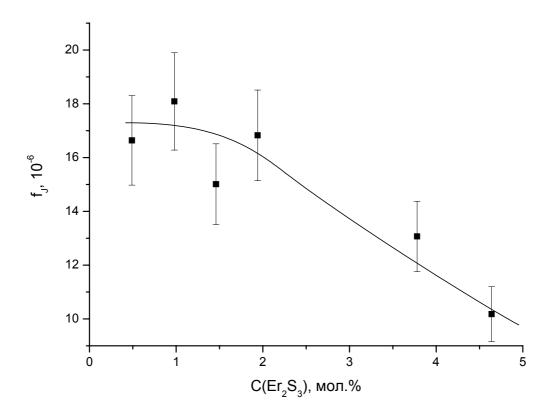


Рис. 3

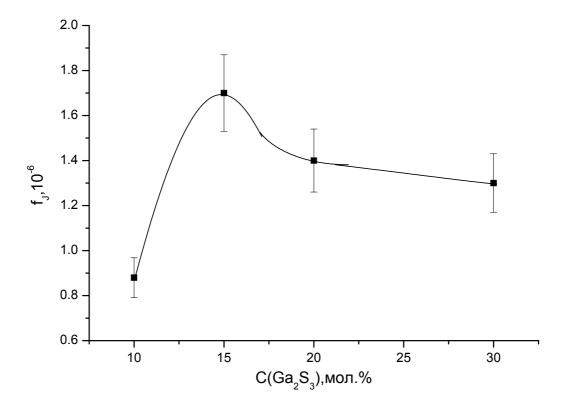


Рис.4

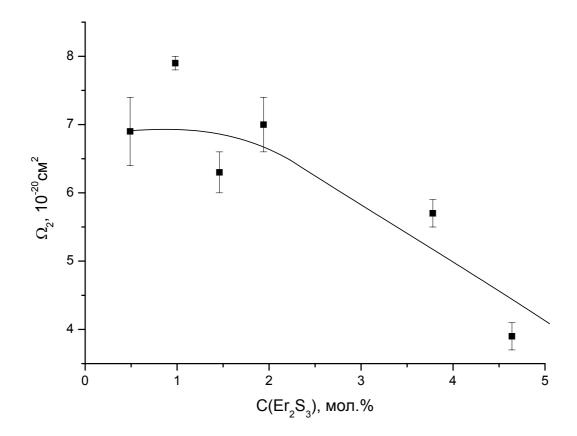


Рис.5

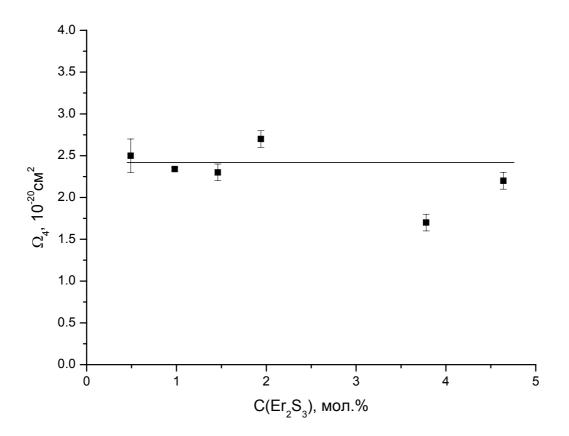


Рис.6

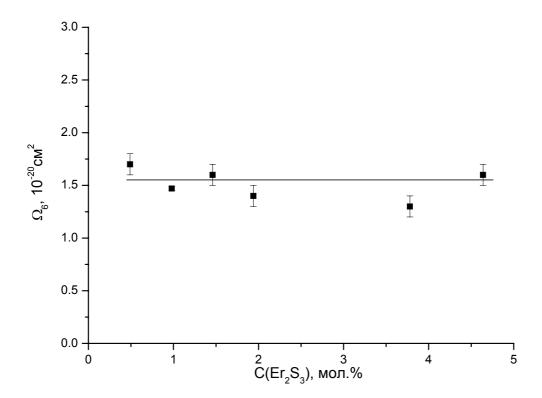


Рис.7

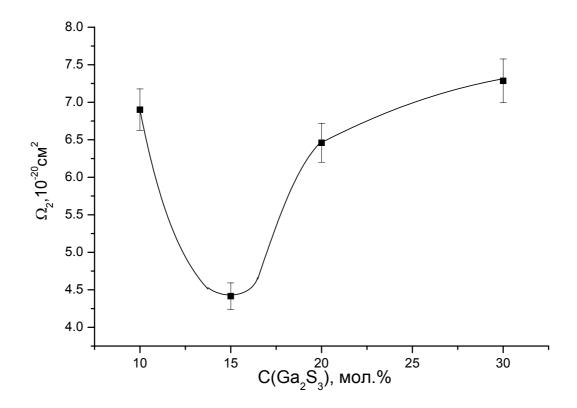


Рис.8

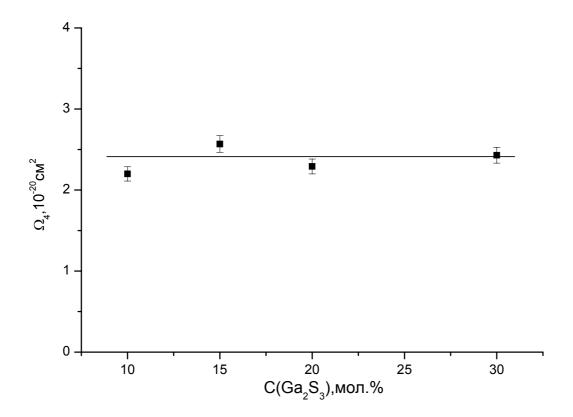


Рис.9

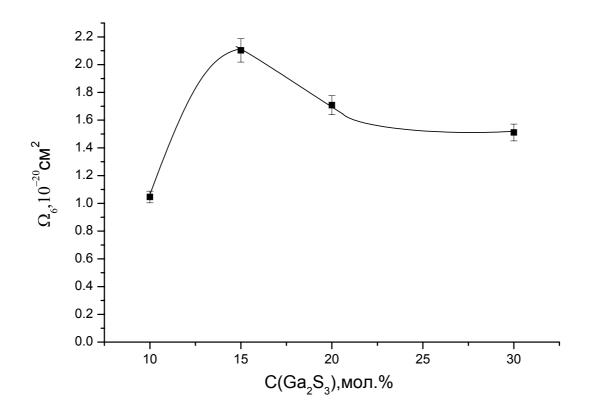


Рис.10

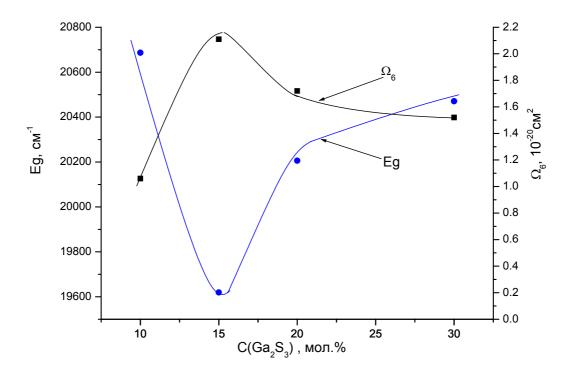


Рис.11

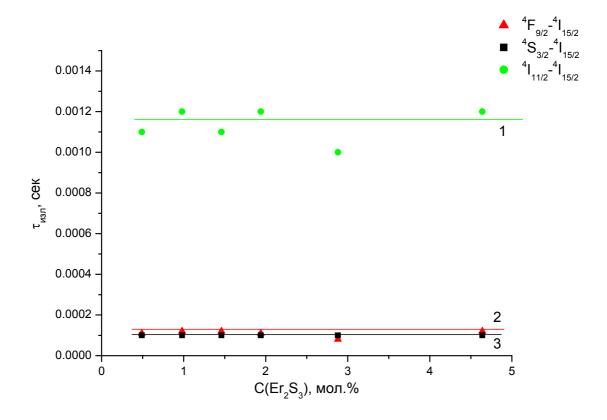


Рис.12