

УДК 621.315.592

DOI 10.36910/6775-2313-5352-2021-18-4

Галян<sup>1</sup> В.В., к.ф.-м.н., Іващенко<sup>2</sup> І.А., к.ф.-м.н., Кевшин<sup>1</sup> А.Г., к.ф.-м.н., Шаварова<sup>1</sup> Г.П., к.ф.-м.н.<sup>1</sup>Кафедра експериментальної фізики, інформаційних та освітніх технологій, Волинський національний університет імені Лесі Українки, Україна;<sup>2</sup>Кафедра хімії та технологій, Волинський національний університет імені Лесі Українки, Україна

## ВИПРОМІНЮВАЛЬНА ТА БЕЗВИПРОМІНЮВАЛЬНА РЕЛАКСАЦІЯ ІОНІВ РІДКІСНОЗЕМЕЛЬНИХ МЕТАЛІВ В МАТЕРІАЛАХ ДЛЯ ОПТОЕЛЕКТРОННОЇ ТЕХНІКИ (огляд)

*Проаналізовано електронні конфігурації лантаноїдів та зарядові стани їх іонів. Представлено основні моделі енергетичного обміну між сусідніми іонами рідкісноземельних металів (РЗМ), а також окреслено виникнення процесів кросрелаксації та ап-конверсії. Встановлено вплив локального кристалічного поля на розщеплення рівнів екранованої 4f-оболонки іонів РЗМ. Розщеплення рівнів екранованої 4f-оболонки іонів РЗМ в кристалічних матрицях визначається сукупним впливом сил кулонівської взаємодії, спин-орбітальної взаємодії і слабкою дією статичного кристалічного поля. Показано, що ймовірність безвипромінювальних процесів може змінюватись на декілька порядків в межах одного люмінесцентного центра внаслідок залежності цього процесу від величини енергетичної щільності напівпровідникової матриці. На основі побудови механізмів випромінювальної та безвипромінювальної релаксації іонів РЗМ розглянуто можливості створення ефективних світловипромінюючих середовищ для оптоелектронної техніки.*

**Ключові слова:** рідкісноземельний метал, люмінесцентний центр, енергетичний рівень, кросрелаксація, ап-конверсія.

**Вступ.** Оптичні властивості іонів рідкісноземельних металів (РЗМ) є унікальними, тому широко застосовують в сучасних технологіях, зокрема, в лазерах, люмінофорах, оптичних волокнах, для навігації в системі GPS, оптичних сенсорах і т.п. Процеси, відповідальні за поглинання і випромінювання РЗМ іонів в різних спектральних областях вивчаються протягом декількох десятиліть, оскільки представляють інтерес, як в теоретичному плані, так і для практичного застосування у сучасних оптоелектронних приладах [1-4].

В кристалічних та склоподібних матрицях з різною структурою і хімічним складом положення енергетичних рівнів іонів РЗМ, розподіл ймовірностей перенесення збудження, а також протікання процесів концентраційного гасіння будуть відрізнятися. Отже, точно передбачити всю сукупність фізичних властивостей, пов'язаних з впливом матриці на іони РЗМ, з використанням теоретичних методів дослідження становить досить складну задачу. Внутріцентрові 4f-переходи в РЗМ слабо залежать від локального оточення іона. Крім того, завдяки особливостям структури електронних спектрів, зокрема, наявності декількох метастабільних станів, а також повільної безвипромінювальної релаксації проміжних електронних рівнів, мають високу ефективність різні моделі ап-конверсії, побудовані в системі енергетичних рівнів іонів РЗМ.

З огляду на актуальність теми дослідження, у цій статті проаналізовано електронні конфігурації лантаноїдів, переходи в 4f-оболонці, а також випромінювальну та безвипромінювальну релаксацію іонів РЗМ в різних кристалічних та аморфних середовищах.

**1. Формування енергетичних рівнів та переходів в 4f-оболонці іонів РЗМ.** До групи РЗМ в періодичній системі Д. І. Менделєєва відносять елементи від лантана (La) до лютеція (Lu), а також ітрій (Y) та скандій (Sc). В цих елементах відбувається поступове заповнення 4f-оболонки, що розташована під шаром зовнішніх 5s-, 5p- і 6s-оболонки. Максимально можливо число електронів на f-оболонці дорівнює 14, що визначає число елементів сімейства лантаноїдів. Електронну конфігурацію лантаноїдів з використанням атома ксенона записують у вигляді:



Валентними є електрони на  $6s^2$  оболонці, відривання яких відповідає утворенню іонів РЗМ в зарядовому стані +2. Крім того, валентними є електрони  $6s^2 5d^1$  або  $6s^2 4f$ , відривання яких відповідає зарядовому стану +3.

Іони РЗМ найчастіше зустрічаються в стані +3 через поєднання низької енергії іонізації і високої енергії сольватації [5]. Інші стабільні ступені окислення, наприклад, церій (+4) і європій (+2) виникають внаслідок відносної стійкості наполовину порожньої або повністю заповненої 4f-оболонки.

Основні властивості іонів РЗМ в зарядовому стані +3, пов'язані з процесами поглинання або випромінювання світла, що визначаються внутрішньоконфігураційними переходами між  $4f^n$ -станами, а також міжконфігураційними переходами між  $4f^n$ - і  $5d$ -станами. Завдяки наявності в іонів РЗМ повністю заповнених  $5s^2$ - і  $5p^6$ - оболонки, електрони, що знаходяться на рівнях  $4f^n$  оболонки, практично повністю захищені від впливу зовнішнього кристалічного поля або поля склоутворюючої матриці. Екрануючий ефект зовнішніх оболонок зменшується зі збільшенням атомного номера РЗМ. Крім того, внаслідок дії сил притягування між електронами і ядром з ростом атомного номера, відбувається стиснення всіх електронних оболонок, зниження їх енергій, що призводить до зменшення радіуса атомів і іонів.

В електронній конфігурації  $4f^n$  лантанодів може існувати декілька енергетичних станів, які позначають  $^{2S+1}L_J$  (S – загальний спіновий момент, L – загальний атомний орбітальний момент, J – повний кутовий момент. Стани  $^{2S+1}L_J$  знаходять наступним чином: f-електрони можуть займати сім 4f-орбіталей, поки два електрони не отримають однаковий набір квантових чисел (принцип Паулі). Враховуючи електростатичні взаємодії між 4f-електронами і групує стани з однаковою енергією, зрозуміло, що енергетичні рівні іонів РЗМ конфігурації  $4f^n$  розщеплюються на  $^{2S+1}L$  підрівнів [6]. Спін-орбітальна взаємодія теж впливає на розщеплення рівнів. Вона виникає між спіном магнітного моменту електрона і полем, що створюється рухом електрона навколо ядра. У випадку, коли відштовхування електронів набагато більше спін-орбітальної взаємодії, змішанням різних  $^{2S+1}L$  термів можна знехтувати і рівні розщеплюються на  $^{2S+1}L_J$  підрівні. Повний кутовий момент J задається зв'язком L і S. Таке наближення називають схемою Рассела-Саундерса. Якщо спін-орбітальна взаємодія більша, ніж відштовхування електронів, реалізується схема J-J зв'язку. За таких умов змішуються підрівні з однаковим значенням J, але з різними L і S. Іони РЗМ найкраще описуються проміжною моделлю зв'язку, в якій власними значеннями енергій рівнів є лінійні комбінації станів Рассела-Саундерса. Окремі рівні енергій в енергетичних діаграмах лантанодів описуються в термінах рівнів Рассела-Саундерса [7].

Позначення  $^{2S+1}L_J$  визначає стан вільного іона РЗМ. При поміщенні його в будь-яку кристалічну чи склоподібну матрицю сферична симетрія вільного іона руйнується внаслідок впливу оточуючих лігандів, які обумовлюють електростатичну взаємодію між 4f-електронами РЗМ і своїм електричним полем. Окремі J-рівні розщеплюються на підрівні завдяки впливу оточуючого поля, однак це розщеплення незначне внаслідок ефективного екранування f-електронів. В таблиці 1 наведені енергетичні рівні основної  $4f^n$ -конфігурації вільних іонів РЗМ. Розглянемо, як приклад, іон  $Nd^{3+}$ . Він має електронну конфігурацію  $[Xe]4f^3$ . Електрони знаходяться на 4f-оболонці, тому головне квантове число  $n = 4$ , а орбітальне квантове число  $l = n-1 = 3$ . Три f-електрони, розміщуючись по можливим  $2 \cdot (2l + 1)$  рівням дають повне спінове квантове число  $S = 3/2$ , тоді мультиплетність буде рівна  $2S + 1 = 4$ . Для трьох електронів значення повного орбітального моменту  $L = |\sum l_z| = 1+2+3=6$ . Для іона неодиму електронні оболонки заповнені менше, ніж наполовину, тому квантове число повного моменту  $J = L-S = 6 + 3/2 = 9/2$ . В результаті запишемо позначення терма основного стану іона  $Nd^{3+}$  у вигляді  $^4I_{9/2}$ . Подібні розрахунки можна здійснити для інших іонів РЗМ.

Таблиця 1.

Структура основної конфігурації вільних іонів РЗМ

Іон	Основна конфігурація	Терм	Основний мультиплет
$Ce^{3+}$	$4f^1$	$^2F$	$^2F_{5/2}$
$Pr^{3+}$	$4f^2$	$^3H$	$^3H_4$
$Nd^{3+}$	$4f^3$	$^4I$	$^4I_{9/2}$
$Pm^{3+}$	$4f^4$	$^5I$	$^5I_4$
$Sm^{3+}$	$4f^5$	$^6H$	$^6H_{5/2}$
$Eu^{3+}$	$4f^6$	$^7F$	$^7F_0$

$\text{Cd}^{3+}$	$4f^7$	$^8\text{S}$	$^8\text{S}_{7/2}$
$\text{Tb}^{3+}$	$4f^8$	$^7\text{F}$	$^7\text{F}_6$
$\text{Dy}^{3+}$	$4f^9$	$^6\text{H}$	$^6\text{H}_{15/2}$
$\text{Ho}^{3+}$	$4f^{10}$	$^5\text{I}$	$^5\text{I}_8$
$\text{Er}^{3+}$	$4f^{11}$	$^4\text{I}$	$^4\text{I}_{15/2}$
$\text{Tm}^{3+}$	$4f^{12}$	$^3\text{H}$	$^3\text{H}_6$
$\text{Yb}^{3+}$	$4f^{13}$	$2\text{F}$	$^2\text{F}_{7/2}$

Отже, вплив кристалічного поля полягає у розщепленні на мультиплетні рівні (LS-терми) вільного іона внаслідок спин-орбітальної взаємодії. Надалі відбувається розщеплення мультиплетів слабким кристалічним полем на штарківські рівні, які визначаються повним квантовим числом  $J$  і симетрією кристалічного поля.

Розщеплення рівнів екранованої  $4f^n$ -конфігурації іонів РЗМ в кристалічних матрицях визначається сукупним впливом сил кулонівської взаємодії (розщеплення становить  $\sim 10^4 \text{ cm}^{-1}$ ), спин-орбітальної взаємодії (величина розщеплення  $\sim 10^3 \text{ cm}^{-1}$ ) і слабкою дією статичного кристалічного поля (величина розщеплення  $\sim 10^2 \text{ cm}^{-1}$ ) (рис. 1.1).

З електронної конфігурації іонів РЗМ однозначно можна визначити повну схему енергетичних рівнів. В 60<sup>х</sup> роках минулого століття вперше були побудовані схеми енергетичних рівнів для всіх  $4f^n$  конфігурацій в ультрафіолетовій, видимій та інфрачервоній областях спектру (названі діаграмами Діке). Вони справедливі для іонів РЗМ в різних кристалічних матрицях внаслідок невеликого внеску величини розщеплення кристалічним полем.

Переходи між  $4f$ -рівнями відбуваються в межах частково заповненої  $4f^n$ -конфігурації іонів РЗМ, що відображається в спектрах поглинання та люмінесценції у вигляді мало інтенсивних вузьких смуг, виявляючи тонку структуру. Такі переходи заборонені правилом

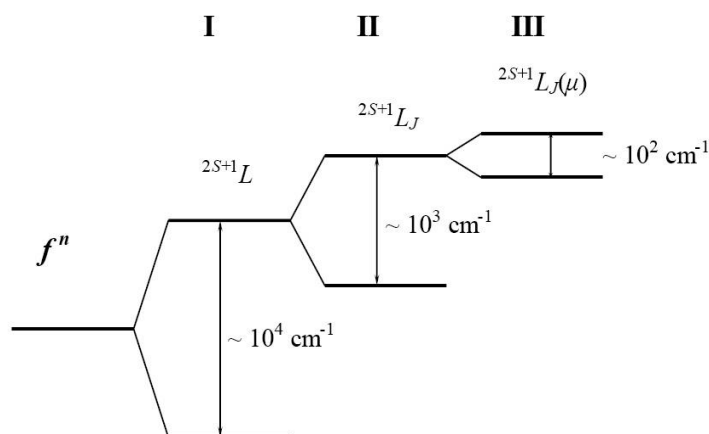


Рис. 1. Схема розщеплення енергетичних  $4f$ -рівнів іона РЗМ згідно [7]:

I - кулонівська взаємодія; II - спин-орбітальна взаємодія;

III - взаємодія з кристалічним полем

Лапорта, згідно з яким парність початкового і кінцевого станів повинні бути протилежні. Правило виконується в спектрах для вільних іонів, але порушується при їх введенні в кристалічне / склоподібне середовище завдяки нецентросиметричним взаємодіям, що обумовлює змішування станів різної парності.

Слабка взаємодія електронів  $4f$ -оболонки з оточуючим полем лігандів і, відповідно, слабка фононна взаємодія призводить до того, що оптичні спектри, які характеризують переходи між різними станами основної  $4f^n$ -конфігурації, мають лінійчасту структуру, невеликі зсуви при переході від одного середовища до іншого і невелике розширення ліній (близько  $10$ - $100 \text{ cm}^{-1}$ ). Симетрія поля в різних середовищах визначає різне число ліній тонкої структури та їх відносну інтенсивність, обумовлену правилами відбору для переходів між штарківськими рівнями. Основні принципи розрахунку інтенсивностей електро-дипольних радіаційних  $4f^n \leftrightarrow 4f^n$ -переходів були запропоновані незалежно Джаддом і Оффельтом [8, 9].

## 2. Випромінювальна та безвипромінювальна релаксація в люмінесцентних центрах

В іонах РЗМ, як і в люмінесцентних центрах, основними процесами є випромінювальна та безвипромінювальна релаксація, а також різні кооперативні процеси. Вказані явища дають внесок у час життя збудженого стану, який можна записати формулою [10]:

$$\tau_i = \frac{1}{\sum_j w_{ij}^R + w_{ij}^{NR}} \quad (2)$$

Де  $w_{ij}^R$  – ймовірність випромінювальних процесів зі стану  $i$  в стан  $j$ ;  $w_{ij}^{NR}$  – сумарна ймовірність безвипромінювальних і кооперативних процесів.

Процес називають випромінювальним, якщо при переході електрона зі збудженого в основний стан виникає фотон. Ймовірність спонтанного випромінювального переходу між  $\Psi_i$  (початковим) і  $\Psi_j$  (кінцевим) станами визначається коефіцієнтом Енштейна  $A_{ji}$ .

$$A_{ji} = \frac{64\pi^4 g_{ji}^3}{3hc^3 g_i} |\langle \Psi_j | P | \Psi_i \rangle|^2 \quad (3)$$

де  $g_{ji}$  – частота переходу,  $g_i$  – ступінь виродження початкового стану,  $P$  – оператор переходу.

В іонах РЗМ всі переходи відбуваються між станами в однаковій електронній конфігурації  $4f$ . Вони є заборонені в електричному дипольному наближенні внаслідок дії правила відбору парності. Не всі спектральні лінії, які спостерігають в експерименті, можна віднести до магнітних дипольних і електричних квадрупольних переходів. Слабкі сили осциляторів свідчать, що переходи відбуваються внаслідок впливу поля середовища, в якому знаходяться люмінесцентні центри, що змішує непарні компоненти з електронними станами  $4f$ , які мають протилежну парність. У ймовірність випромінювального процесу додатковий вклад вносять коливання кристалічної решітки, що виражається електрон-фононою взаємодією.

Електронно-коливні смуги відповідають переходам між основним коливним станом збудженого електронного рівня і збудженими коливними станами нижчого електронного рівня. Вони є менше інтенсивними, в порівнянні зі смугами, що відповідають чисто електронному переходу і спостережувані в довгохвильовому спектральному діапазоні. Електронно-коливні лінії зміщуються в короткохвильову область спектру порівняно з електронним переходом при підвищенні температури, оскільки відбувається заселення коливних рівнів збудженого стану. Інтенсивність цих електронно-коливних смуг є мірою електрон-фононої взаємодії.

Всі процеси в люмінесцентних центрах відбуваються незалежно один від одного, якщо їх концентрація досить мала. Такими процесами є: поглинання та випромінювання світла, а також безвипромінювальні переходи, при яких енергія збудження витрачається на утворення декількох фононів.

Енергетична відстань  $\Delta E_{ij}$  визначає ймовірність безвипромінювального переходу  $w_{ij}^R$  між станами  $i$  та  $j$ . Ймовірність  $w_{ij}^{NR}$  залежить від кількості коливних квантів, які беруть участь у безвипромінювальному процесі. В твердих тілах енергія кванта, що виникає внаслідок коливання атомів решітки, обмежена максимальним значенням  $h\nu_{\max}$ . Якщо енергія  $\Delta E_{ij}$  більша  $h\nu_{\max}$ , то для реалізації безвипромінювального переходу потрібна одночасна участь декількох коливних квантів (фононів). Очевидно, що ймовірність такого процесу значно менша ніж ймовірність процесу, в якому бере участь один квант. Отже, чим більше число фононів необхідно для здійснення безвипромінювального процесу, тим менше ймовірний такий процес.

Подальша трансформація поглинутої енергії (після переходу люмінесцентного центру в збуджений стан) залежить від співвідношення між ймовірністю випромінювальних та безвипромінювальних переходів. У випадку збудження світлом іонів РЗМ електрон, як правило, потрапляє на енергетичний рівень, для якого ймовірним є безвипромінювальний перехід на нижчий рівень [11, 12]. Безвипромінювальні переходи відбуваються, поки люмінесцентний центр не виявиться в стані, для якого ймовірність випромінювального переходу більша за безвипромінювальну [13, 14]. Такий енергетичний рівень і стан іона РЗМ називають метастабільним [15].

Найцікавішими, з точки зору застосування в оптоелектронній техніці, є переходи у видимій і близькій інфрачервоній ділянках спектру. Їх енергія в декілька разів перевищує

енергію коливальних квантів, тому для здійснення безвипромінювального переходу необхідна участь одночасно декількох фононів. Теоретичний аналіз та експериментальні дослідження [10, 16] дають вираз для ймовірності безвипромінювальних переходів:

$$W(\Delta E) = C e^{-\alpha \Delta E} \quad (4)$$

де  $C$ ,  $\alpha$  – параметри, що залежать від середовища (кристалічної / аморфної матриці), в яке введено РЗМ і не залежать від природи люмінесцентного іона та станів між якими відбувається перехід.

Результати досліджень ФЛ для напівпровідників легованих РЗМ [17] свідчать, що ймовірність безвипромінювальних процесів може змінюватись на декілька порядків в межах одного люмінесцентного центра внаслідок залежності цього процесу від величини енергетичної щільності  $\Delta E$  напівпровідникової матриці. Тому ймовірність безвипромінювальних процесів в різних матрицях значно відрізняється і, відповідно, є різними їх люмінесцентні властивості.

Окремим видом безвипромінювальної релаксації є згасання люмінесценції на домішках. Особливо «небезпечними» для випромінювання іонами РЗМ є коливальні кванти групи ОН, що ефективно зумовлюють гасіння ФЛ в інфрачервоному спектральному діапазоні. Це явище враховують при виготовленні оптоволокна, в якому передачу сигналу здійснюють на довжині хвилі близько 1,5 мкм.

Зі збільшенням концентрації люмінесцентних центрів стає можливим їх взаємодія. Результатом такої взаємодії може стати перехід енергії збудження з одного на інший люмінесцентний центр. Такий процес називають передаванням збудження або енергетичним трансфером, що часто зустрічається в легованих ербієм напівпровідниках [18, 19]. Передавання енергії збудження зменшує квантовий вихід і час згасання люмінесценції, оскільки частина енергії збудження замість випромінювального переходу йде до іншого центру (акцептора). Якщо після передавання енергії збудження акцептору електрон потрапляє на метастабільний рівень, тоді можливий процес випромінювання. Зауважимо, що акцептор починає випромінювати, незважаючи на те, що безпосередньо світлом він не збуджується. Таке явище називають «сенсабілізацією» люмінесценції акцептора, а донор (центр, що передає енергію) – «сенсабілізатором».

Якщо іони РЗМ не мають метастабільного енергетичного рівня, тоді вони не випромінюють кванти світла. Це відбувається у випадку, коли в акцептора є багато рівнів, енергетичні відстані між якими менше максимальної енергії коливального кванту. Тоді енергія збудження акцептора трансформується в коливання кристалічної / склоподібної матриці або домішки.

Енергія, якою обмінюються люмінесцентні центри може ділитись між донором і акцептором. Такий процес називають кросрелаксацією. Прикладом є кросрелаксація в іонах  $\text{Nd}^{3+}$  (рис. 2). Донорний центр знаходиться на метастабільному рівні  ${}^4\text{F}_{3/2}$ , а акцептор – в

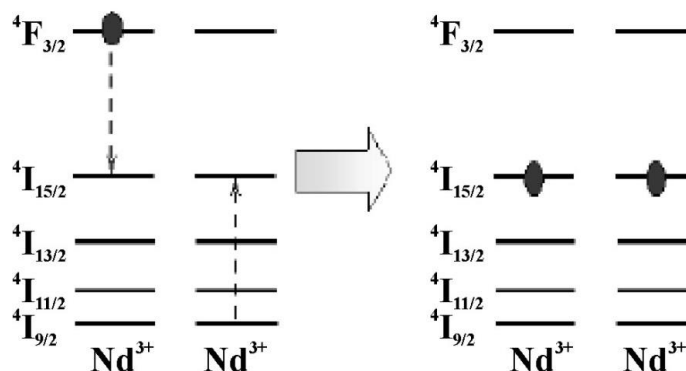


Рис. 2. Схема кросрелаксації іонів  $\text{Nd}^{3+}$  [15]

основному стані  ${}^4\text{I}_{9/2}$ . Внаслідок кросрелаксації обидва іона переходять в стан  ${}^4\text{I}_{15/2}$ . Його енергія рівна, приблизно, половині енергії метастабільного стану  ${}^4\text{F}_{3/2}$ . В стані  ${}^4\text{I}_{15/2}$ , іони неодиму тривалий час не знаходяться, оскільки швидкість релаксації на найближчий нижній рівень  ${}^4\text{I}_{13/2}$  досить велика. Тому енергія збудження неодимового центру трансформується в коливання матриці або домішки.

Отже, для неодимових люмінесцентних центрів кросрелаксація є процесом, що знижує квантовий вихід випромінювання. Зауважимо, що кросрелаксацію можна використати для збільшення ймовірності необхідного процесу випромінювання, наприклад, для підвищення ефективності накачування лазера [15].

В напівпровідниках легованих РЗМ існує зворотній процес по відношенню до кросрелаксації, який називають – ап-конверсія. Нехай передавання енергії відбувається між центрами, які знаходяться у збудженому стані. Тоді може відбутись процес, внаслідок якого один з центрів (донор) виявиться в основному стані, а інший (акцептор) – у вищому збудженому стані, енергія якого дорівнює сумі енергій донора і акцептора до їх взаємодії (рис. 3).

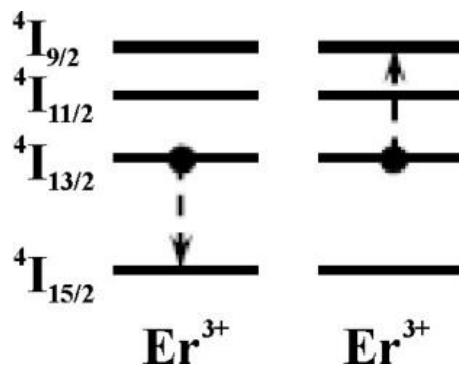


Рис. 3. Схема ап-конверсії в іонах  $\text{Er}^{3+}$  [15]

Отже, при ап-конверсії, енергія декількох центрів зосереджується на одному центрі, а при кросрелаксації навпаки – енергія одного центру ділиться між двома [20, 21]. Залежно від співвідношення ймовірностей випромінювальних і безвипромінювальних переходів збудженого стану іону РЗМ, ап-конверсія може виконувати функцію гасіння люмінесценції або бути способом накачування рівнів з високою енергією. У першому випадку – це явище негативно впливає на ефективність випромінювання, а в другому – використовується в оптоелектронних приладах для перетворення світла з інфрачервоного у видимий спектральний діапазон.

**Висновки.** У статті проведено аналіз електронних конфігурацій іонів РЗМ. Встановлено, що розщеплення рівнів екранованої  $4f^n$ -конфігурації іонів РЗМ в кристалічних матрицях визначається сукупним впливом сил кулонівської, спин-орбітальної взаємодії та слабкою дією статичного кристалічного поля. Слабка взаємодія електронів 4f-оболонки з оточуючим полем лігандів і слабка фононна взаємодія обумовлює лінійчату структуру оптичних спектрів, між різними станами 4f-оболонки іонів РЗМ.

При низькій концентрації люмінесцентних центрів процеси, які в них відбуваються не залежать один від одного. Зі збільшенням кількості люмінесцентних центрів стає можливим енергетичний трансфер, що характеризується переходом енергії збудження з одного на інший люмінесцентний центр. Завдяки кросрелаксації енергетичний обмін може відбуватись також із поділом енергією між донорним і акцепторним центром. В напівпровідниках легованих РЗМ існує зворотній процес, коли енергія декількох центрів випромінювання зосереджується на одному центрі. Знання механізмів і побудова моделей безвипромінювальної/випромінювальної релаксації та передачі енергії від одного люмінесцентного центру до іншого створює передумови для конструювання ефективних світловипромінюючих середовищ для оптоелектронної техніки.

#### Інформаційні джерела

1. Галян В. В. Випромінювання світла в халькогенідних монокристалах систем Ga–In(La)–S та склоподібних сплавах утворених бінарними халькогенідами  $\text{Ag}_2\text{S}(\text{Se})$ ,  $\text{HgS}$ ,  $\text{Ga}(\text{La})_2\text{S}(\text{Se})_3$ ,  $\text{GeS}_2$  легованих ербієм : дис. докт. фіз.-мат. наук : 01.04.10 / Галян Володимир Володимирович – Ужгород, 2020. – 325 с.

2. Halyan V. V. Mechanism of photoluminescence in erbium-doped chalcogenide / V. V. Halyan, I. A. Ivashchenko, in book: Luminescence – OLED Technology and Applications, edited by prof. S. L. Pyshkin. – Intechopen, 2018. – P. 1–22.

3. Кевшин А. Г. Процеси трансформації енергії в активованих йонами  $\text{Er}^{3+}$  лазерних матеріалах (огляд) / А. Г. Кевшин, В. В. Галян, Т. А. Семенюк // Фізика і хімія твердого тіла. – 2015. – Т. 16. – С. 245–252.
4. Exploration of Nonlinear Optical Features of  $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-La}_2\text{S}_3$  Glasses for Optoelectronic Applications / A. M. El Naggar, A. A. Albassam, G. Lakshminarayana, V. V. Halyan, I. A. Ivashchenko, A. H. Kevshyn // Glass Phys. Chem. – 2019. – V. 45. – P. 467–471.
5. Cotton S. Lanthanide and actinide chemistry / S. Cotton. – John Wiley & Sons, 2013. – 272 p.
6. Шпольский Э. З. Атомная физика. Т. 2. Основы квантовой механики и строение электронных оболочек атома / Э. З. Шпольский. – М. : Наука, 1974. – 447 с.
7. Пустоваров В. А. Люминесценция и релаксационные процессы в диэлектриках : учебное пособие / В. А. Пустоваров. – Екатеринбург : Уральский федеральный университет, 2015. – 113 с.
8. Judd B. R. Optical Absorption Intensities of Rare-Earth Ions / B. R. Judd // Phys. Rev. – 1962. – V. 127. – P. 750–761.
9. Ofelt G. S. Intensities of Crystal Spectra of Rare-Earth Ions / G. S. Ofelt // J. Chem. Phys. – 1962. – V. 37. – P. 511–520.
10. Weber M. J. Probabilities for Radiative and Nonradiative Decay of  $\text{Er}^{3+}$  in  $\text{LaF}_3$  / M. J. Weber // Phys. Rev. – 1967. – V. 157. – P. 262–272.
11. Mechanism of anti-stokes photoluminescence in  $\text{Ag}_{0.05}\text{Ga}_{0.05}\text{Ge}_{0.95}\text{S}_2\text{-Er}_2\text{S}_3$  glassy alloys / V. V. Halyan, A. H. Kevshyn, G. Ye. Davydyuk, N. V. Shevchuk // Glass Phys. Chem. – 2013. – V. 39. – P. 52–56.
12. Growth of the  $(\text{Ga}_{69.5}\text{La}_{29.5}\text{Er})_2\text{S}_{300}$  Single Crystal and Mechanism of Stokes Emission / V. V. Halyan, I. A. Ivashchenko, A. H. Kevshyn, I. D. Olekseyuk, P. V. Tishchenko, A. P. Tretyak // J. Nano- Electron. Phys. – 2019. – V. 11. – P. 01008-1–01008-4.
13. NIR and visible luminescence features of erbium doped  $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-La}_2\text{S}_3$  glasses / I. V. Kityk, V. V. Halyan, V. O. Yukhymchuk, V. V. Strelchuk, I. A. Ivashchenko, Ya. Zhydachevskii, A. Suchocki, I. D. Olekseyuk, A. G. Kevshyn, M. Piasecki // J. Non Cryst Solids. – 2018. – V. – 498. – P. 380–385.
14. Photoluminescence features and nonlinear-optical properties of the  $\text{Ag}_{0.05}\text{Ga}_{0.05}\text{Ge}_{0.95}\text{S}_2\text{-Er}_2\text{S}_3$  glasses / V. V. Halyan, V. O. Yukhymchuk, Ye. G. Gule, K. Ozga, K. J. Jedryka, I. A. Ivashchenko, M. A. Skoryk, A. H. Kevshyn, I. D. Olekseyuk, P. V. Tishchenko, M. V. Shevchuk, M. Piasecki // Opt. Mater. – 2019. – V. 90. – P. 84–88.
15. Пржевуский А. К. Конденсированные лазерные среды : учебное пособие / А. К. Пржевуский, Н. В. Никоноров. – СПб. : СПбГУ ИТМО, 2009. – 147 с.
16. Weber M. J. Radiative and multiphonon relaxation of rare-earth ions in  $\text{Y}_2\text{O}_3$  / M. J. Weber // Phys. Rev. – 1968. – V. 171, № 2. – P. 283–291.
17. Галян В. В. Випромінювання світла в халькогенідних монокристалах систем  $\text{Ga-In(La)-S}$  та склоподібних сплавах утворених бінарними халькогенідами  $\text{Ag}_2\text{S(Se)}$ ,  $\text{HgS}$ ,  $\text{Ga(La)}_2\text{S(Se)}_3$ ,  $\text{GeS}_2$  легованих ербієм : автореф. дис. на здобуття наук. ступеня докт. фіз.-мат. наук : спец. 01.04.10 "фізика напівпровідників і діелектриків" / Галян Володимир Володимирович – Ужгород, 2020. – 44 с.
18. Role of structural ordering on optical properties of the glasses  $\text{Ag}_{0.05}\text{Ga}_{0.05}\text{Ge}_{0.95}\text{S}_2\text{-Er}_2\text{S}_3$  / V. V. Halyan, V. V. Strelchuk, V. O. Yukhymchuk, A. H. Kevshyn, G. Ye. Davydyuk, M. V. Shevchuk, S. V. Voronyuk // Physica B Condens. Matter. – 2013. – V. 411. – P. 35–39.
19. Green, red and infrared luminescence in glasses of the system  $\text{Ag}_{0.05}\text{Ga}_{0.05}\text{Ge}_{0.95}\text{S}_2\text{-Er}_2\text{S}_3$  / V. V. Halyan, A. H. Kevshyn, H. Ye. Davydyuk, M. V. Shevchuk // J. Phys. Stud. – 2012. – V. 16. – P. 3705-1–3705-5.
20. Effect of temperature on the structure and luminescence properties of  $\text{Ag}_{0.05}\text{Ga}_{0.05}\text{Ge}_{0.95}\text{S}_2\text{-Er}_2\text{S}_3$  glasses / V. V. Halyan, I. V. Kityk, A. H. Kevshyn, I. A. Ivashchenko, G. Lakshminarayana, M. V. Shevchuk, A. Fedorchuk, M. Piasecki // J. Lumin. – 2017. – V. 181. – P. 315–320.
21. EPR of  $\gamma$ -induced defects and their effects on the photoluminescence in the glasses of the  $\text{Ag}_{0.05}\text{Ga}_{0.05}\text{Ge}_{0.95}\text{S}_2\text{-Er}_2\text{S}_3$  system / V. V. Halyan, A. A. Konchits, B. D. Shanina, S. V. Krasnovyd, O. O. Lebed, A. H. Kevshyn, M. V. Shevchuk, A. V. Bodnaruk, V. O. Yukhymchuk // Radiat. Phys. Chem. – 2015. – V. 115. – P. 189–195.

Галян<sup>1</sup> В.В., к.ф.-м.н., Иващенко<sup>2</sup> І.А., к.ф.-м.н., Кевшин<sup>1</sup> А.Г., к.ф.-м.н., Шаварова<sup>1</sup> Г.П., к.ф.-м.н.

<sup>1</sup>Кафедра експериментальної фізики, інформаційних і освітніх технологій, Волинський національний університет імені Леси Української, Україна;

<sup>2</sup> Кафедра хімії і технологій, Волинський національний університет імені Леси Української, Україна

### ИЗЛУЧАТЕЛЬНАЯ И БЕЗЫЗЛУЧАТЕЛЬНАЯ РЕЛАКСАЦИЯ ИОНОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ В МАТЕРИАЛАХ ДЛЯ ОПТОЭЛЕКТРОННОЙ ТЕХНИКИ (ОБЗОР)

*Проанализированы электронные конфигурации лантаноидов и зарядовые состояния их ионов. Представлены основные модели энергетического обмена между соседними ионами редкоземельных металлов (РЗМ), а также обозначены процессы возникновения кросрелаксации и ап-конверсии. Установлено влияние локального кристаллического поля на расщепление уровней экранированной 4f-оболочки ионов РЗМ. Расщепление уровней экранированной 4f-оболочки ионов РЗМ в кристаллических матрицах определяется совокупным влиянием сил кулоновского взаимодействия, спин-орбитального взаимодействия и слабым действием статического кристаллического поля. Показано, что вероятность безызлучательных процессов может изменяться на несколько порядков в пределах одного люминесцентного центра вследствие зависимости этого процесса от величины энергетической щели полупроводниковой матрицы. На основе построения механизмов излучательной и безызлучательной релаксации ионов РЗМ рассмотрены возможности создания эффективных светоизлучающих сред для оптоэлектронной техники.*

**Ключевые слова:** редкоземельный металл, люминесцентный центр, энергетический уровень, кросрелаксация, ап-конверсия.

**Halyan<sup>1</sup> V.V., Ph.D., Ivashchenko<sup>2</sup> I.A., Ph.D., Kevshyn<sup>1</sup> A.H., Ph.D., Shavarova<sup>1</sup> G.P. Ph.D.**

<sup>1</sup>Department of Experimental Physics, Information and Educational Technologies, Lesya Ukrainka Volyn National University

<sup>2</sup>Department of Chemistry and Technology, Lesya Ukrainka Volyn National University

### RADIATIVE AND NON-RADIATIVE RELAXATION OF RARE-EARTH IONS IN MATERIALS FOR OPTOELECTRONIC DEVICES (REVIEW)

*Electronic configurations of lanthanides and charge states of ions are analyzed. The main models of energy exchange between neighboring of rare-earth (RE) ions are presented, as well as the emergence of cross-relaxation and ap-conversion processes is outlined. The influence of the local crystal field on the splitting of levels of the shielded 4f-shell in RE ions has been established. The splitting of levels the shielded 4f-shell of RE ions in crystal matrices is determined by the combined influence of the Coulomb interaction forces, the spin-orbit interaction, and the weak action of the static crystal field. It is shown that the probability of non-radiative processes can vary by several orders of magnitude within one luminescent center due to the dependence of this process on the size of energy gap of the semiconductor matrix. Based on the construction of mechanisms of radiative and non-radiative relaxation of RE ions, the possibilities of creating effective light-emitting media for optoelectronic technology are considered.*

**Key words:** rare earth metal, luminescent center, energy level, cross-relaxation, ap-conversion.