

## ВПЛИВ ТЕМПЕРАТУРИ НА ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ СТЕКОЛ $\text{Ag}_{0.05}\text{Ga}_{0.05}\text{Ge}_{0.95}\text{S}_2$ , ЛЕГОВАНИХ ЕРБІЄМ

В. В. Галян, А. Г. Кевшин, М. В. Шевчук, С. А. Федосов, П. П. Шигорін  
*Східноєвропейський національний університет імені Лесі Українки  
просп. Волі, 13, Луцьк, 43000, Україна*

(Отримано 31 травня 2016 р.; в остаточному вигляді — 03 жовтня 2016 р.)

Досліджено спектри оптичного поглинання стекол при 80 К. Проаналізовано емісійні властивості халькогенідних стекол на основі  $\text{Ag}_{0.05}\text{Ga}_{0.05}\text{Ge}_{0.95}\text{S}_2$  за введення 0.12, 0.16, 0.27 ат.% Er при збудженні лазером із довжиною хвилі 532 нм у видимому і близькому інфрачервоному діапазоні. Установлено температурну залежність максимумів випромінювання за 660, 860, 980 нм у температурному інтервалі 80–300 К. Активаційну залежність зміни інтенсивності випромінювання для максимуму 860 нм пов'язуємо з переходами між збудженими станами  $^4\text{S}_{3/2}$  та  $^2\text{H}_{11/2}$  в йонах  $\text{Er}^{3+}$ .

**Ключові слова:** спектри поглинання, халькогенідні стекла, спектри випромінювання.

PACS number(s): 42.70.Ce, 42.70.Mn, 77.84.Bw, 78.66.Jg

### I. ВСТУП

В останнє десятиліття великий інтерес становлять аморфні [1–3] та кристалічні [4, 5] напівпровідники, леговані ербієм. Крім того, останнім часом у сучасному промисловому виробництві оптоелектронної техніки активно досліджують і впроваджують високоточні термічні сенсори, вимірювання в яких базується на чутливості фотолюмінесцентного випромінювання до температурних змін. Проте мало уваги приділяють вивченню взаємного впливу механізмів релаксації іонів ербію та кросрелаксаційних процесів за зміни співвідношень інтенсивності люмінесценції в різних температурних інтервалах. Такі дослідження дають змогу оптимізувати вибір компонентного складу для отримання ефективних люмінесцентних речовин.

У попередній нашій роботі [6] проведено рентгеноструктурний аналіз системи  $\text{AgGaSe}_2 + \text{GeS}_2 \rightleftharpoons \text{AgGaS}_2 + \text{GeSe}_2$ , і досліджено область склоутворення. Із цієї системи був вибраний склоподібний сплав  $\text{Ag}_{0.05}\text{Ga}_{0.05}\text{Ge}_{0.95}\text{S}_2$  для введення  $\text{Er}_2\text{S}_3$ , оскільки він характеризується найбільшим спектральним вікном прозорості. Додавання ербію у склад цього зразка зумовлює виникнення інтенсивної емісії у видимому і близькому інфрачервоному спектральному діапазоні [7–9]. Крім того, ми встановили, що спектри фотолюмінесценції в стеклах системи  $\text{Ag}_{0.05}\text{Ga}_{0.05}\text{Ge}_{0.95}\text{S}_2 - \text{Er}_2\text{S}_3$  залежать від концентрації  $\gamma$ -індукованих дефектів [10]. У цій статті подано дослідження температурної залежності інтенсивності конверсійної фотолюмінесценції в стеклах із різним умістом ербію.

### II. СИНТЕЗ СПЛАВІВ, МЕТОДИКА ТА ТЕХНІКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

Сплави синтезували з елементарних компонентів (Ag — 99.997 мас.%, Ga — 99.997 мас.%, Ge — 99.997 мас.%, Se — 99.997 мас.%, S — 99.999 мас.%, Er — 99.9 мас.%) у вакуумованих ампулах, виготовлених із тонкостінного кварцового скла у два етапи. Для запобі-

гання втрат на конденсацію парової фази вільний об'єм контейнера термостатували шнуровим азбестом. Залишковий тиск в ампулах становив 0.1 Па. Спочатку синтезували в полум'ї киснево-газового пальника для зв'язування елементарної сірки. Відтак ампули поміщали в шахтну піч і нагрівали зі швидкістю 20 К/годину до максимальної температури 1273 К. За максимальної температури зразки витримували протягом 10 годин. Гартували сплави від 1273 К у 25% водному розчині хлориду натрію за кімнатної температури. Досліджували спектри поглинання та фотолюмінесценції за допомогою монохроматора МДР-206 та кріостата з фіксацією температури від 80 до 300 К. Реєстрували сигнал кремнієвим фотоприймачем. Оптичне поглинання досліджено на зразках із плоскопаралельними поверхнями товщиною 0.5 мм. Збуджували люмінесценцію лазером із максимумом випромінювання ( $\lambda = 532$  нм), потужністю 150 мВт.

### III. РЕЗУЛЬТАТИ ЕКСПЕРИМЕНТУ ТА ОБГОВОРЕННЯ

У цій праці ми дослідили спектри оптичного поглинання стекол системи  $\text{Ag}_{0.05}\text{Ga}_{0.05}\text{Ge}_{0.95}\text{S}_2 - \text{Er}_2\text{S}_3$  (із умістом 0.12, 0.16, 0.27 ат.% Er) за температури 80 К (Рис. 1) і зафіксували смуги поглинання з максимумами: 490, 520, 660, 805, 980 нм, що відповідають переходам з основного стану у стан  $^4\text{F}_{7/2}$ ,  $^2\text{H}_{11/2}$ ,  $^4\text{F}_{9/2}$ ,  $^4\text{I}_{9/2}$ ,  $^4\text{I}_{11/2}$  в йонах ербію відповідно. Порівнюючи спектри поглинання за кімнатної температури [7], бачимо, що відбулось зміщення краю поглинання за 80 К в напрямку вищих енергій. Оцінена ширина забороненої зони (згідно рис. 1) становить 2,58, 2,62 та 2,74 еВ для зразків із умістом 0.12, 0.16 та 0.27 ат.% Er відповідно. Збільшення ширини забороненої зони (0.15–0.20 еВ) приводить до того, що за 80 К збуджений стан йона ербію  $^2\text{H}_{11/2}$  перебуває за межею краю оптичного поглинання. Отже, за кімнатної температури при освітленні зразка з довжиною хвилі 532 нм йони ербію можуть переходити у збуджений стан  $^2\text{H}_{11/2}$ . За

80 К відбувається лише безпосереднє збудження йонів ербію при освітленні зразка довжиною хвилі 532 нм.

ходам  ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ ,  ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ ,  ${}^4I_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  в йоні ербію відповідно [7].

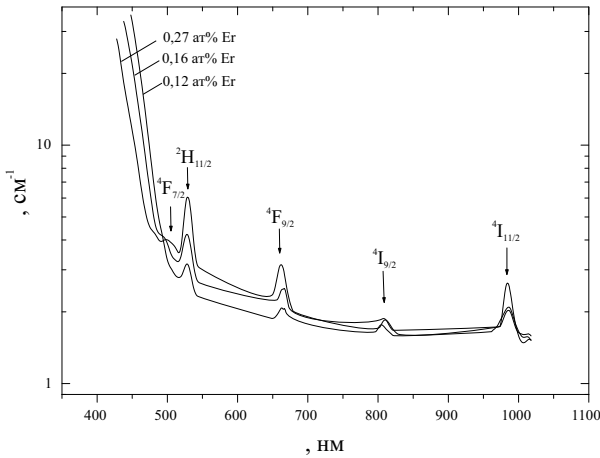


Рис. 1. Спектри поглинання стекол системи  $Ag_{0.05}Ga_{0.05}Ge_{0.95}S_2 - Er_2S_3$  при 80К.

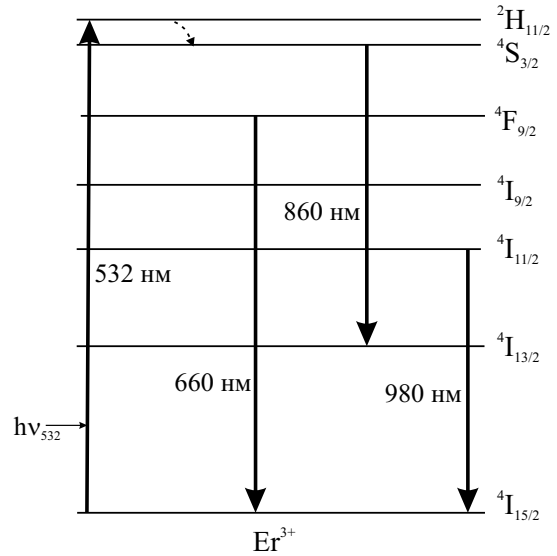


Рис. 3. Діаграма енергетичних рівнів в  $Er^{3+}$  йонах.

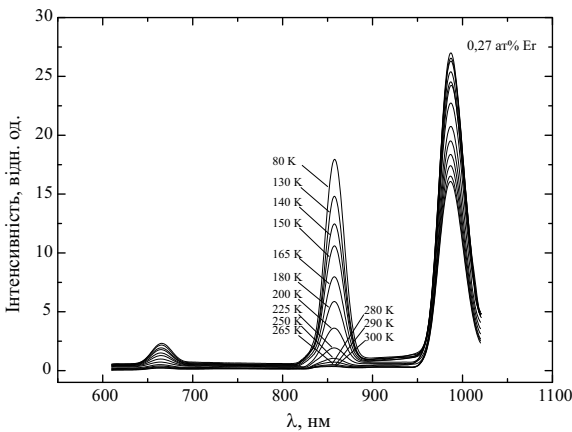


Рис. 2. Спектри фотолюмінесценції стекол системи  $Ag_{0.05}Ga_{0.05}Ge_{0.95}S_2 - Er_2S_3$  при 300 К (0.27 ат% Ер).

У досліджених склоподібних сплавах системи  $Ag_{0.05}Ga_{0.05}Ge_{0.95}S_2 - Er_2S_3$  зафіксовано фотолюмінесценцію з максимумами випромінювання 660, 860, 980 нм.

На рис. 2 показано залежності інтенсивності фотолюмінесценції від довжини хвилі та температури з умістом 0.27 ат.% Ер. Для зразків з 0.12 та 0.16 ат.% Ер такі спектри подібні до спектрів, зображених на рис. 2. Найбільша інтенсивність фотолюмінесценції зафіксована за 980 нм, а найменша — за 660 нм. Як бачимо (рис. 2), із підвищенням температури змінюється співвідношення між інтенсивностями фотолюмінесценції. За температури вище 180 К інтенсивність всіх смуг зменшується. Найбільше чутливим ФЛ максимумом до температурних змін у всіх зразках виявився пік за 860 нм. Під час збудження світлом 532 нм йони ербію переходять з основного в збуджений стан  ${}^2H_{11/2}$ . Максимуми випромінювання, які зафіксовані за 660, 860, 980 нм, відповідають внутрішньоцентровим пере-

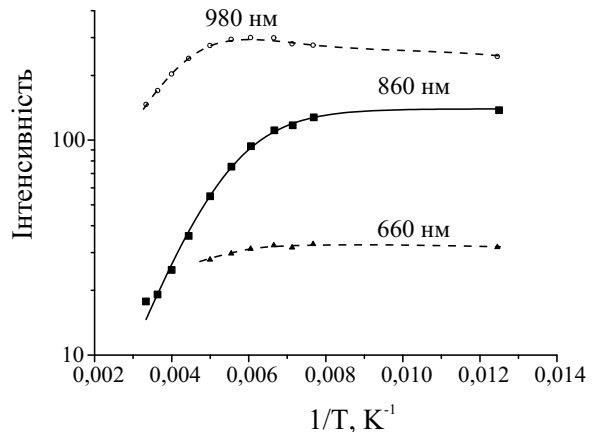


Рис. 4. Температурна залежність інтегральної інтенсивності фотолюмінесценції стекол системи  $Ag_{0.05}Ga_{0.05}Ge_{0.95}S_2 - Er_2S_3$  (0.12 ат% Ер).

Із рис. 2 бачимо, що температура впливає на інтенсивність кожної смуги випромінювання, але не змінює спектрального розташування піків ФЛ. Оскільки максимуми випромінювання загалом не симетричні, то ми обчислили інтегральну інтенсивність кожної зі смуг і представили як функціональну залежність від температури для кожного зразка з різним умістом ербію (рис. 4–6).

За високих температур гасіння люмінесценції можна описати через імовірності випромінювальних і безвипромінювальних процесів. Із літературних джерел [11] відомо, що залежність інтенсивності фотолюмінесцентного випромінювання від температури описується формулою:

$$I(T) = \frac{I_0}{1 + \frac{\omega_{nr}}{\omega_r} \exp\left(-\frac{E_r}{kT}\right)}, \quad (1)$$

де  $I_0$  — константа,  $k$  — стала Больцмана,  $\omega_{nr}$  та  $\omega_r$  — імовірності безвипромінювальних і випромінювальних процесів відповідно,  $E_t$  — термічна енергія активації люмінесценції.

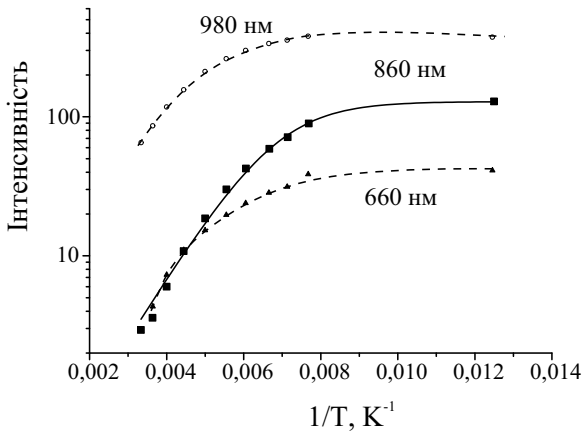


Рис. 5. Температурна залежність інтегральної інтенсивності фотолюмінесценції стекол системи  $\text{Ag}_{0.05}\text{Ga}_{0.05}\text{Ge}_{0.95}\text{S}_2 - \text{Er}_2\text{S}_3$  (0.16 ат% Ер).

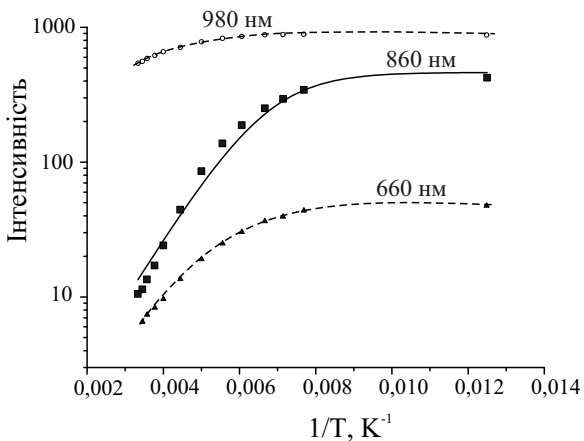


Рис. 6. Температурна залежність інтегральної інтенсивності фотолюмінесценції стекол системи  $\text{Ag}_{0.05}\text{Ga}_{0.05}\text{Ge}_{0.95}\text{S}_2 - \text{Er}_2\text{S}_3$  (0.27 ат% Ер).

У досліджених сплавах залежність  $I(T)$  розрахована на основі рівності (1) для смуги з максимумом 860 нм (рис. 4–6 – суцільна лінія) і обчислена відповідна енергія активації  $E_t$ , що становить  $90 \pm 6$  меВ.

Розгляньмо фізичний зміст цієї енергії активації для досліджених стекол. За низьких температур відбувається інтенсивне випромінювання при переходах  $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ ,  $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$ ,  $^4\text{I}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ . Із підвищенням температури, унаслідок невеликої енергетичної відстані, носії можуть активуватися з рівня  $^4\text{S}_{3/2}$  на  $^2\text{H}_{11/2}$ , зменшуючи кількість йонів ербію в стані  $^4\text{S}_{3/2}$  (рис. 3).

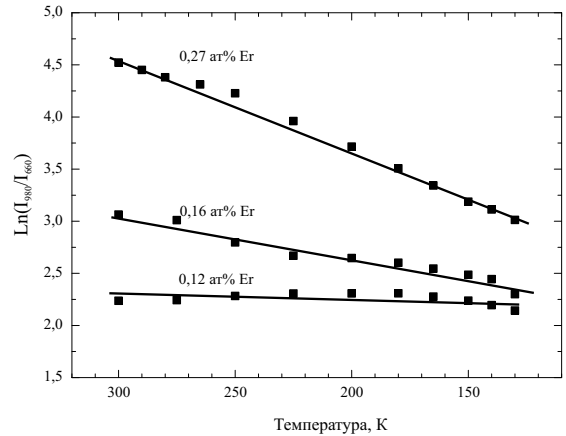


Рис. 7. Відношення інтегральних інтенсивностей фотолюмінесценції стекол системи  $\text{Ag}_{0.05}\text{Ga}_{0.05}\text{Ge}_{0.95}\text{S}_2 - \text{Er}_2\text{S}_3$ .

Такий перерозподіл концентрації збуджених станів у йонах ербію приводить до зменшення інтенсивності фотолюмінесценції з максимумом 860 нм. Отримане значення ( $90 \pm 6$  меВ) узгоджується з енергією, необхідною для переходу йонів ербію зі стану  $^4\text{S}_{3/2}$  в стан  $^2\text{H}_{11/2}$ . На інтенсивність випромінювання червоної (660 нм) та інфрачервоної люмінесценції (980 нм) впливає активація носіїв зі стану  $^4\text{S}_{3/2}$  у стан  $^2\text{H}_{11/2}$ , вплив температури на кросрелаксаційні процеси, а також зміщення краю оптичного поглинання.

Із підвищенням температури змінюється співвідношення між інтенсивностями ФЛ, що має важливе значення для конструювання сенсорних приладів. На рис. 7 бачимо, що є лінійна залежність між відношенням  $\ln(I_{980}/I_{660})$  та температурою, тому досліджені матеріали в обмеженому температурному інтервалі можуть використовуватися як термічні сенсори.

#### IV. ВИСНОВКИ

Досліджено спектри оптичного поглинання за 80 К і зафіксовано смуги поглинання із максимумами 490, 520, 660, 805, 980 нм. Із температурних залежностей спектрів ФЛ стекол системи  $\text{Ag}_{0.05}\text{Ga}_{0.05}\text{Ge}_{0.95}\text{S}_2 - \text{Er}_2\text{S}_3$  встановлено максимуми випромінювання (660, 860, 980 нм) у температурному інтервалі 80–300 К. Розраховано термічну енергію активації ФЛ (860 нм), яка узгоджується з енергетичною відстанню між  $^4\text{S}_{3/2}$  і  $^2\text{H}_{11/2}$  станами. Зменшення інтенсивності ФЛ (860 нм) і висока інтенсивність ФЛ (980 нм) із підвищенням температури пов'язані із перерозподілом концентрації збуджених станів  $^4\text{S}_{3/2}$  і  $^2\text{H}_{11/2}$ . Встановлено лінійну залежність між відношеннями інтенсивності ФЛ  $\ln(I_{980}/I_{660})$  та температурою, що може бути використано для побудови сенсорної техніки.

- [1] V. Nazabal, I. Kityk, in *Chalcogenide glasses. Preparation, properties and applications*, edited by J.-L. Adam, X. Zhang (Woodhead Publishing, Oxford, Philadelphia, Cambridge, New Delhi, 2014), p. 509.
- [2] J. Sanghera, D. Gibson, *Chalcogenide glasses. Preparation, properties and applications*, edited by J.-L. Adam, X. Zhang (Woodhead Publishing, Oxford, Philadelphia, Cambridge, New Delhi, 2014), p. 113.
- [3] K. Yan, R. Wang, K. Vu, S. Madden, K. Belay, R. Elliman, B. Luther-Davies, *Opt. Express* **2**, 1270 (2012).
- [4] I. A. Ivashchenko, I. V. Danyliuk, I. D. Olekseyuk, V. Z. Pankevych, V. V. Halyan, *J Sol. State Chem.* **227**, 255 (2015).
- [5] I. A. Ivashchenko, I. V. Danyliuk, I. D. Olekseyuk, V. V. Halyan, *J Sol. State Chem.* **210**, 102 (2014).
- [6] V. V. Halyan, M. V. Shevchuk, G. Ye. Davydyuk, S. V. Voronyuk, A. H. Kevshyn, V. V. Bulatetsky, *Semicond. Phys. Quantum Electron. Optoelectron* **12**, 138 (2009).
- [7] V. V. Halyan, V. V. Strelchuk, V. O. Yukhymchuk, A. H. Kevshyn, G. Ye. Davydyuk, M. V. Shevchuk, S. V. Voronyuk, *Physica B* **411**, 35 (2013).
- [8] V. V. Halyan *et al.*, *Phys. Status Solidi (c)* **6**, 2810 (2009).
- [9] V. V. Halyan, A. H. Kevshyn, G. E. Davydyuk, M. V. Shevchuk, S. V. Voronyuk, *Ukr. Fiz. Zh.* **55**, 1278 (2010).
- [10] V. V. Halyan *et al.*, *Radiat. Phys. Chem.* **115**, 189 (2015).
- [11] A. S. Kuznetsov, J. J. Velazquez, V. K. Tikhomirov, J. Mendez-Ramos, V. V. Moshchalkov, *J. Appl. Phys. Lett.* **101**, 251106 (2012).

**TEMPERATURE INFLUENCE ON THE OPTICAL PROPERTIES OF ERBIUM-DOPED  $\text{Ag}_{0.05}\text{Ga}_{0.05}\text{Ge}_{0.95}\text{S}_2$  GLASSES**

V. V. Halyan, A. H. Kevshyn, M. V. Shevchuk, S. A. Fedosov, P. P. Shygorin  
*Lesya Ukrainka Eastern European National University*  
 13, Volya Ave., Lutsk, UA-43025, Ukraine

Studied in this article has been the optical absorption spectra of chalcogenide glasses based on  $\text{Ag}_{0.05}\text{Ga}_{0.05}\text{Ge}_{0.95}\text{S}_2$ , which include 0.12, 0.16, 0.27 at.%Er at the temperature of 80 K. We have registered the absorption bands with the maxima at 490, 520, 660, 805 and 980 nm that correspond to the transitions between ground state  $^4\text{I}_{15/2}$  and  $^4\text{F}_{7/2}$ ,  $^2\text{H}_{11/2}$ ,  $^4\text{F}_{9/2}$ ,  $^4\text{I}_{9/2}$ ,  $^4\text{I}_{11/2}$  levels in the erbium ion, respectively. For our samples we have established that the energy band-gap will increase when temperature decreases. At a low temperature, the change of band-gap is 0.15–0.20 eV in comparison with the room temperature case. In this case samples were irradiated by laser at a wavelength of 532 nm in a visible and near infrared region. We also investigated the temperature dependence of radiation peaks with the wavelength of 660, 860, 980 nm in the temperature range of 80–300 K. Our theoretical explanation of the emission spectra is based on the energy level structure in the erbium ions. The activation dependence of the emission intensity change for 860 nm peak was obtained. Presented here are the experimental curves for a dependence of the intensity of photoluminescence on temperature.