
ВПЛИВ ВМІСТУ Er НА ШИРИНУ СМУГИ ФОТОЛЮМІНЕСЦЕНЦІЇ В СТЕКЛАХ $Ag_{0,05}Ga_{0,05}Ge_{0,95}S_2-Er_2S_3$

В.В. ГАЛЯН,¹ А.Г. КЕВШИН,² Г.Є. ДАВИДЮК,² М.В. ШЕВЧУК,³
С.В. ВОРОНЮК²

¹Волинський національний університет ім. Лесі Українки,
кафедра загальної фізики та методики викладання фізики
(Просп. Волі, 13, Луцьк 43009; e-mail: halyan@univer.lutsk.ua)

²Волинський національний університет ім. Лесі Українки,
кафедра фізики твердого тіла
(Просп. Волі, 13, Луцьк 43009)

³Луцький національний технічний університет, кафедра хімії
(Вул. Львівська, 75, Луцьк 43018)

УДК 621.315.592
©2010

Досліджено спектри фотолюмінесценції (ФЛ) стекол $Ag_{0,05}Ga_{0,05}Ge_{0,95}S_2-Er_2S_3$, які збуджені діодним лазером із максимумом 980 нм. Обчислюючи повну ширину на половині максимуму (FWHM) та ефективну ширину $\Delta\lambda_{ef}$, зафіксовано розширення смуги ФЛ стекол при збільшенні вмісту Er. У склоподібних сплавах виявлено неоднорідності розмірами 6–7 мкм, концентрація яких зростає зі збільшенням вмісту ербію та впливає на ширину спектрів ФЛ.

1. Вступ

Протягом останніх років інтенсивно досліджуються сульфідні склоподібні сплави. Вони особливо цікаві для можливого застосування в фотонних пристроях, лазерах, підсилювачах світла, *up*-конверторах і т.п. У сульфідних стеклах поєднується низька енергія фононів, широке вікно прозорості у видимому та інфрачервоному спектральному діапазоні, високий показник заломлення та порівняно висока розчинність рідкоземельних елементів (РЗЕ) у склоподібній матриці сплаву [1–4].

Серед сульфідних стекол, які активовані ербієм, найбільше уваги приділяють дослідженню люмінесцентних властивостей системи Ge–S–Ga [5–8] у спектральному інтервалі ~1,45–1,65 мкм. Під впливом середовища (склоутворюючої матриці) енергетичні

рівні в 4*f*-оболонці іона ербію розщеплюються на сукупність підрівнів (Штарківське розщеплення), впливаючи як на ширину, так і на інтенсивність люмінесценції. Змінюючи компонентний склад склоутворюючої матриці, можна одержати середовище, яке для Er^{3+} іонів сприятиме підвищенню ефективності фотолюмінесценції.

У нашій попередній роботі [9] досліджено область склоутворення та особливості структури стеклової системи $AgGaSe_2+GeS_2\leftrightarrow AgGaS_2+GeSe_2$. З цієї системи ми вибрали склоподібний сплав $Ag_{0,05}Ga_{0,05}Ge_{0,95}S_2$ [9], який характеризується найбільшим вікном прозорості, порівняно з іншими стеклами цієї системи. У даній роботі досліджено ФЛ в Er-легованих стеклах системи $Ag_{0,05}Ga_{0,05}Ge_{0,95}S_2-Er_2S_3$.

2. Синтез сплавів, методика та техніка експерименту

Синтез сплавів проведено з високочистих елементів (Ag – 99,997 мас.%, Ga – 99,997 мас.%, Ge – 99,997 мас.%, S – 99,999 мас.%) у вакуумованих ампулах, виготовлених з тонкостінного кварцового скла у два етапи. Для запобігання втрат на конденсацію парової фази вільний об'єм контейнера термостатувався

шнуровим азбестом. Залишковий тиск в ампулах становив 0,1 Па. Спочатку синтез проводили в полум'ї киснево-газового пальника для зв'язування елементарної сірки. Надалі ампули поміщали в шахтну піч і нагрівали зі швидкістю 20 К/год до максимальної температури 1273 К. При максимальній температурі зразки витримували протягом 10 годин. Гартування сплавів здійснювалось від 1273 К у 25%-ному водному розчині хлориду натрію при кімнатній температурі. Скловидний стан сплавів контролювали рентгенофазовим (ДРОН 4-13, CuK α -випромінювання) та мікροструктурним (мікроскоп Leica VMHT Auto) аналізами.

Дослідження ФЛ проводили за допомогою монохроматора МДР-206 та фотоприймача PbS. Збудження здійснювали діодним лазером KLM Н980-200-5 потужністю 200 мВт з максимумом випромінювання 980 нм.

3. Результати експерименту та обговорення

Для дослідження ФЛ вибрано стекла з компонентним складом, представленим у табл. 1. Вибір компонентного складу зразків проведено так, щоб прослідкувати залежність ефективності ФЛ від вмісту Er, а також від співвідношення Ga/Er.

Спектри ФЛ стекел показано на рис. 1. Відповідно до діаграми енергетичних рівнів [10] довжина хвилі, якою збуджували ФЛ, відповідає переходу $^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$, а одержана ФЛ – переходу $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ в іоні Er $^{3+}$ відповідно. Як бачимо, інтенсивність ФЛ зростає при збільшенні ат.% Er. Положення максимуму люмінесценції у всіх зразках становить 1540 нм і не залежить від вмісту Er чи Ga. Для того, щоб порівняти застосовність стекел, можна визначити ширину спектра ФЛ на половині висоти (full-width at half-maximum – FWHM) [5, 7]. Як бачимо із рис. 1, форма спектрів є асиметричною. Тому більш доцільно розраховувати ефективну ширину $\Delta\lambda_{ef}$ спектрів ФЛ за формулою [11]:

$$\Delta\lambda_{ef} = \frac{\int I(\lambda)d(\lambda)}{I_{max}}, \quad (1)$$

Т а б л и ц я 1. Компонентний склад склоподібних сплавів

Склад сплаву	ат.% Er	Ga/Er
Ag ₁₂ Ga ₁₂ Ge ₂₂₈ Er ₂ S ₄₈₃	0,27	6
Ag ₂₀ Ga ₂₀ Ge ₃₈₀ Er ₂ S ₈₀₃	0,16	10
Ag ₂₈ Ga ₂₈ Ge ₅₃₂ Er ₂ S ₁₁₂₃	0,12	14

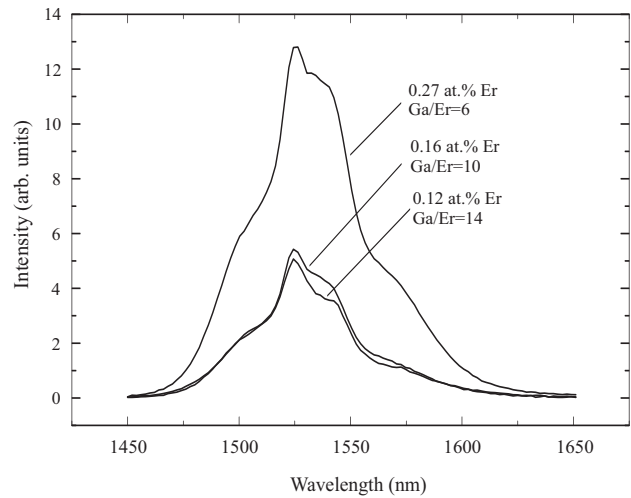


Рис. 1. Спектри ФЛ склоподібних сплавів системи Ag_{0,05}Ga_{0,05}Ge_{0,95}S₂-Er₂S₃

де $I(\lambda)$ – інтенсивність випромінювання при довжині хвилі λ ; I_{max} – максимальна інтенсивність випромінювання.

Результати розрахунків подано в табл. 2. Максимальне значення FWHM і $\Delta\lambda_{ef}$ розраховано для зразка, в якому введено 0,27 ат.% Er і зменшується в зразках із 0,16 та 0,12 ат.% Er. Слід зауважити, що при меншому вмісті ербію (0,27 ат.%) одержано більше значення FWHM (49 нм), ніж у авторів [7] (FWHM=36 нм при 0,35 ат.% Er).

Для того щоб зрозуміти, з чим пов'язаний ефект розширення смуги ФЛ для зразка, в якому введено максимальну кількість ербію, спектр ФЛ було розби-

Т а б л и ц я 2. Ефективна ширина смуг ФЛ, площа та положення підсмуг ФЛ стекел

ат.% Er	FWHM (нм)	$\Delta\lambda_{ef}$	№ підсмуги	Площа (відн. од.)	Положення максимуму
0,27	48	61	1	18	1522
			2	5	1539
			3	9	1554
			4	27	1568
0,16	42	52	1	13	1523
			2	5	1539
			3	9	1553
			4	25	1560
0,12	40	52	1	13	1523
			2	7	1539
			3	7	1555
			4	26	1558

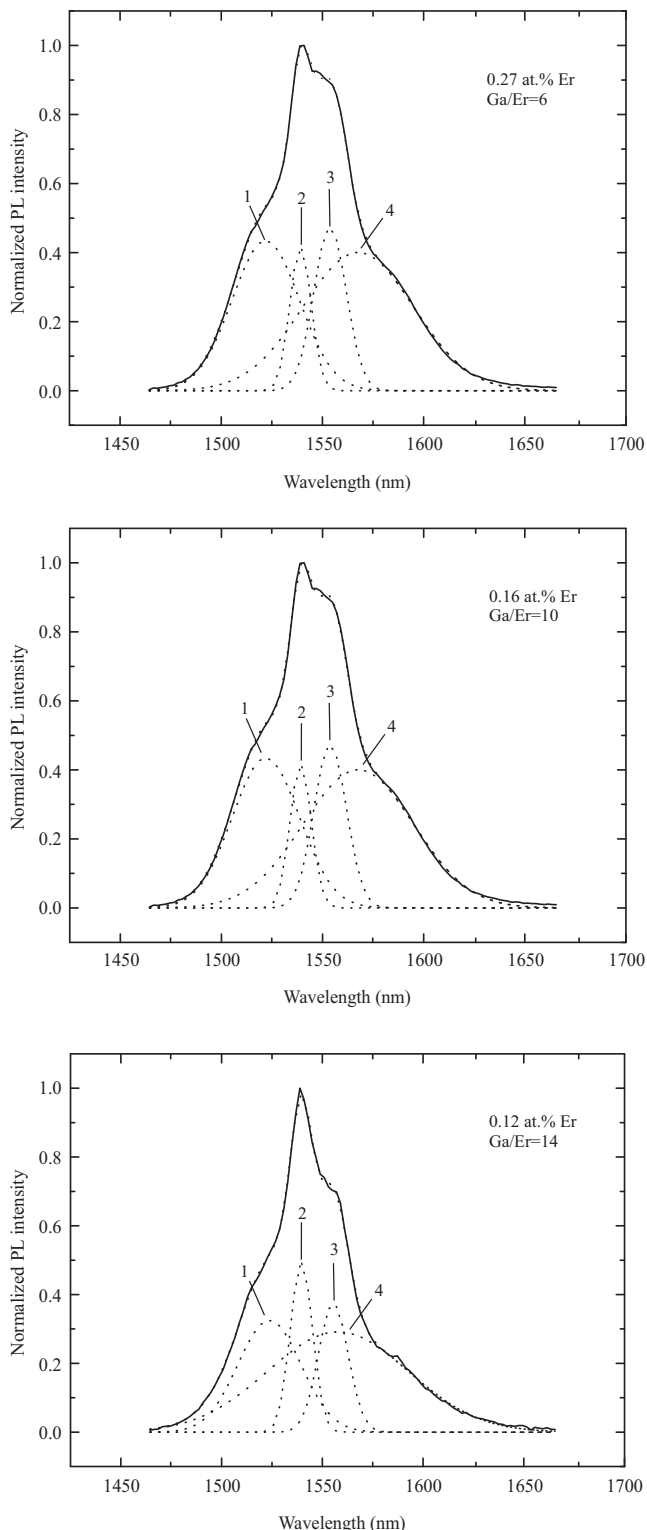


Рис. 2. Розклад спектрів ФЛ на гаусіани склоподібних сплавів системи $Ag_{0,05}Ga_{0,05}Ge_{0,95}S_2-Er_2S_3$

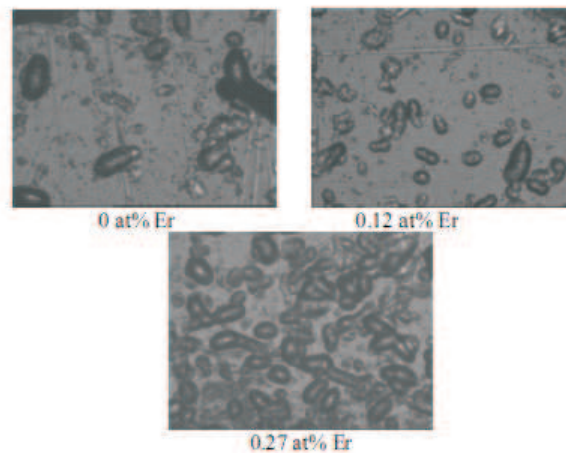


Рис. 3. Поверхня склоподібних сплавів $AgGaS_2-Ge_2$ з різною концентрацією ербію: 0 ат.%, 0,12 ат.% і 0,27 ат.% Er. Збільшення в 1894 рази

то на гаусові підсмуги (рис. 2), параметри яких подано в табл. 2.

Найбільший внесок у ФЛ дають 1 і 4 підсмуга. Крім того, розташування 1, 2, 3 підсмуг практично не змінюються, тоді як максимум підсмуги 4 зміщується від 1558 нм (0,12 ат.% Er) до 1568 нм при введенні 0,27 ат.% ербію. Як бачимо з табл. 2, розширення смуги ФЛ з короткохвильового боку при збільшенні вмісту ербію до 0,27 ат.% відбувається завдяки зростанню внеску підсмуги 1 (площі підсмуги), при цьому розташування (положення максимуму) цієї підсмуги практично не змінюється. З довгохвильового боку розширення смуги люмінесценції відбувається тільки за рахунок зміщення підсмуги 4 у бік більших довжин хвиль, оскільки площа підсмуги 4 при різних вмістах ербію практично не змінюється.

Розширення смуги ФЛ у стеклах, легованих ербієм, автори роботи [12] пов'язують із утворенням кластерів у зразках, в яких виконується нерівність $Ga/Er < 10$. У досліджених нами склоподібних сплавах смуга ФЛ розширюється у зразку, в якому введено 0,27 ат.% Er і виконується вище вказана нерівність (табл. 2, рис. 2).

Збільшення вмісту ербію у стеклах може приводити до збільшення числа дефектів. Проведено мікροструктурне дослідження сплавів за допомогою мікроскопа Leica VMHT Auto (збільшення в 1894 рази). Перед скануванням поверхню зразків витравлювали 5 хв у суміші рівних об'ємів розчинів 0,5 н. H_2O_2 і 1 н. NaOH. Результати дослідження представлено на рис. 3.

У досліджених зразках виявлено неоднорідності розмірами 6–7 мкм, концентрація яких зростає при збільшенні вмісту ербію. Оскільки неоднорідності присутні в нелегованих зразках, то, очевидно, вони пов'язані з дефектами матриці скла. Отже, деяка частина Er рівномірно розподіляється по всьому об'єму скла, а деяка частина знаходиться близько біля неоднорідностей, які є добрими стоками для різного роду дефектів. Під впливом поля склоутворюючої матриці по-різному розщеплюються енергетичні рівні в іонах Er^{3+} , які рівномірно розподілені по всьому об'єму сплаву і ті, які знаходяться близько біля неоднорідностей. Згідно із табл. 2, у зразку із 0,27 ат. % Er, в якому існує велика концентрація неоднорідностей розширення спектра ФЛ відбувається за рахунок зміщення підсмуги 4 в довгохвильовий бік. Це зумовлено зростанням внеску у ФЛ від іонів Er^{3+} , які знаходяться близько біля неоднорідностей [13]. Зсув підсмуги 4 до більших довжин хвиль свідчить про зменшення енергії випромінювання у переходах від низьких підрівнів розщепленого рівня ${}^4I_{13/2}$ на верхні незайняті підрівні розщепленого рівня ${}^4I_{15/2}$. Отже, в іонах ербію, які знаходяться близько біля неоднорідностей відбувається більше штарківське розщеплення рівнів ${}^4I_{13/2}$, ${}^4I_{15/2}$ полем склоутворюючої матриці.

4. Висновки

Досліджено спектри ФЛ стекол $\text{Ag}_{0,05}\text{Ga}_{0,05}\text{Ge}_{0,95}\text{S}_2\text{-Er}_2\text{S}_3$ при вмісті 0,12, 0,16, 0,27 ат. % Er. Максимум ФЛ розташований при 1540 нм і не залежить від вмісту ербію. При збільшенні вмісту ербію зростає інтенсивність та збільшується ширина смуги ФЛ. Вважаємо, що це пов'язано із впливом поля склоутворюючої матриці на іони ербію, які знаходяться близько біля неоднорідностей, і відповідним штарківським розщепленням рівнів ${}^4I_{13/2}$ та ${}^4I_{15/2}$ в іоні Er^{3+} .

1. A. Zakery and S.R. Elliot, J. Non-Cryst. Solids **330**, 1 (2003).
2. A.M. Yamaguchi, T. Shibata, and K. Tanaka, J. Non-Cryst. Solids **232-234**, 715 (1998).
3. J. Heo, J.M. Yoon, and S.Y. Ryon, J. Non-Cryst. Solids **238**, 115 (1998).
4. A. Tverjanovich, Ya.G. Grigoriev, S.V. Degtyarev, A.V. Kurochkin, A.A. Man'shina, and Yu.S. Tver'yanovich, J. Non-Cryst. Solids **288**, 89 (2001).
5. Z.G. Ivanova, E. Cernoskova, and Z. Cernosek, J. Phys. Chem. Solids **68**, 1260 (2007).
6. D.T. Tonchev, K.V. Koughia, Z.G. Ivanova, and S.O. Kasap, J. Optoelectron. Adv. Mater. **9**, 337 (2007).
7. Z.G. Ivanova, Z. Aneva, K. Koughia, D. Tonchev, and S.O. Kasap, J. Non-Cryst. Solids **353**, 1330 (2007).
8. Z.G. Ivanova, K. Koughia, Z. Aneva, D. Tonchev, V.S. Vassilev, and S.O. Kasap, J. Optoelectron. Adv. Mater. **7**, 349 (2005).
9. V.V. Halyan, M.V. Shevchuk, G.Ye. Davydyuk, S.V. Voronyuk, A.H. Kevshyn, and V.V. Bulatetsky, J. Optoelectron. Adv. Mater. **12**, 138 (2009).
10. J. Fick, E.J. Knystautas, A. Villeneuve, F. Schiettekatte, S. Roorda, and K.A. Richardson, J. Non-Cryst. Solids **272**, 200 (2000).
11. I.I. Opera, H. Hesse, and K. Betzler, Opt. Mater. **28**, 1136 (2006).
12. K. Koughia, M. Munzar, D. Tonchev, C.J. Haugen, R.G. Decorby, J.N. McMullin, and S.O. Kasap, J. Luminescence **112**, 92 (2005).
13. А.М. Гурвич, *Введение в физическую химию кристаллофосфоров* (Высшая школа, Москва, 376).

Одержано 01.07.10

ВЛИЯНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ER НА ШИРИНУ ПОЛОСЫ ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ В СТЕКЛАХ

$\text{Ag}_{0,05}\text{Ga}_{0,05}\text{Ge}_{0,95}\text{S}_2\text{-Er}_2\text{S}_3$

V.V. Halyan, A.G. Kevshyn, G.E. Davydyuk, M.V. Shevchuk, S.V. Voronyuk

Резюме

Исследованы спектры фотолюминесценции (ФЛ) стекол $\text{Ag}_{0,05}\text{Ga}_{0,05}\text{Ge}_{0,95}\text{S}_2\text{-Er}_2\text{S}_3$, которые возбуждены диодным лазером с максимумом 980 нм. Вычисляя полную ширину на половине максимума (FWHM) и эффективную ширину $\Delta\lambda_{\text{ef}}$, зафиксировано расширение полосы ФЛ стекол при увеличении содержания Er. В стеклообразных сплавах выявлено неоднородности с размерами 6–7 мкм, концентрация которых растет с увеличением содержания эрбия и влияет на ширину спектров ФЛ.

IR PHOTOLUMINESCENCE IN $\text{Ag}_{0,05}\text{Ga}_{0,05}\text{Ge}_{0,95}\text{S}_2\text{-Er}_2\text{S}_3$ GLASSES

V.V. Halyan¹, A.H. Kevshyn², H.Ye. Davydyuk², M.V. Shevchuk³, S.V. Voronyuk²

¹Volyn State University

Chair of General Physics and Physics Teaching Methodics

(13, Voli Ave., Lutsk 43009, Ukraine;

e-mail: halyan@univer.lutsk.ua),

²Department of Solid State Physics, Volyn National University

(13, Voli Ave., Lutsk 43009, Ukraine),

³Lutsk National Technical University

(75, L'viv's'ka Str., Lutsk 43018, Ukraine)

Summary

The photoluminescence (PL) spectra of $\text{Ag}_{0,05}\text{Ga}_{0,05}\text{Ge}_{0,95}\text{S}_2\text{-Er}_2\text{S}_3$ glasses excited by a laser diode operating at 980 nm have

been investigated. The broadening of the PL band of the glasses with increase in the Er content has been found, by calculating a full-width at half-maximum (FWHM) and the effective width

$\Delta\lambda_{\text{ef}}$. Inhomogeneities with dimensions of 6–7 μm have been disclosed in the glassy alloys; their concentration increases with the erbium content and influence the width of the PL spectra.