

В.В. Галян, І.А. Іващенко, А.Г. Кевшин, І.Д. Алексеюк, П.В. Тищенко

## Фотолюмінесценція стекел $70\text{Ga}_2\text{S}_3 - 30\text{La}_2\text{S}_3$ легованих Ербієм

*Східноєвропейський національний технічний університет імені Лесі Українки, просп. Волі, 13, Луцьк,  
43025, Україна, e-mail: Kevshin\_A@ukr.net*

Синтезовано стекла  $(70-X)$  mol %  $\text{Ga}_2\text{S}_3 - 30$  mol %  $\text{La}_2\text{S}_3 - X$   $\text{Er}_2\text{S}_3$  (при  $X = 0, 1, 3$ ) та досліджено спектри оптичного поглинання за кімнатної температури. Проаналізовано спектри фотолюмінесценції в діапазоні 2,53 - 0,73 eV при температурі 300 та 80 К. Встановлено інтенсивні ФЛ максимуми 2,25, 1,88, 1,45, 1,26, 1,13, 0,81 eV, що відповідають переходам в f-оболонці іонів Ербію. На основі діаграми енергетичних переходів в іонах Ербію проаналізовано перерозподіл інтенсивності між максимумами ФЛ при зміні температури.

*Стаття поступила до редакції 17.10.2018; прийнята до друку 15.12.2018.*

### Вступ

В останні роки значну увагу науковців привертають халькогенідні стекла та монокристали леговані рідкісноземельними металами [1-4]. Сульфідні напівпровідники, порівняно з іншими, характеризуються найбільшою прозорістю у видимому та близькому інфрачервоному діапазоні. Це створює переваги при використанні їх в якості перетворювачів світла [5] активних і пасивних елементів в лазерній [6, 7] та сенсорній техніці [8-10]. Сульфіди германію та галію найбільше поширені серед халькогенідних стекел внаслідок великої області склоутворення та можливості в широких межах змінювати вміст компонентів для отримання оптимального складу [11, 12]. Крім того, вони нетоксичні та стійкі до дії агресивних середовищ.

Уведення в склад халькогенідного скла рідкісноземельних металів приводить до виникнення напружень в катіонній підрешітці та деформації склоутворюючої матриці. Це відбувається внаслідок значної різниці в іонних радіусах катіонів матриці скла та рідкісноземельного металу (наприклад:  $R(\text{Ga}^{3+}) = 0,62 \text{ \AA}$ ;  $R(\text{La}^{3+}) = 1,15 \text{ \AA}$  [13]). При великому вмісті рідкісноземельного металу в аморфній матриці можуть виникати локальні неоднорідності або кристалізація. Крім того, при збільшенні вмісту активуючої домішки (Er, Yb, Tm) може відбуватись концентраційне гашення люмінесценції [14]. Таким чином, вибір оптимального складу склоутворюючої матриці та вмісту легуючої домішки є необхідною умовою отримання ефективних люмінофорів і середовищ для

лазерної та сенсорної техніки.

В системі  $\text{La}_2\text{S}_3\text{-Er}_2\text{S}_3\text{-Ga}_2\text{S}_3$ .В нам вдалось увести 30 мол %  $\text{La}_2\text{S}_3$  та 1,3 мол %  $\text{Er}_2\text{S}_3$ . Рентгенографічний аналіз показав аморфний стан сплавів без жодних кристалічних включень (Рис. 1). Метою цієї роботи – дослідити механізм фотолюмінесценції стекел  $70\text{mol \% Ga}_2\text{S}_3 - 30\text{mol \% La}_2\text{S}_3$  легованих Ербієм у видимому та близькому інфрачервоному діапазоні при температурі 80 та 300 К.

### I. Синтез матеріалів, методика та техніка експерименту

Синтез стекел проводився прямим високотемпературним методом з елементарних компонентів високо ступеня чистоти: Ga, In (99,999 мас. % основного компонента), La, Er, (99,9 мас.% основного компонента), S (99,997 мас. % основного компонента). В печах шахтного типу, обладнаних автономною системою стабілізації та регулювання температури здійснювали нагрів до 400 К зі швидкістю 10 К/год. При цій температурі шихти витримували 48 годин і після цього нагрівали до 720 К з наступною витримкою 48 годин. До максимальної температури 1370 К нагрівання здійснювалось із швидкістю 10 К/год з витримкою 2 год. При максимальній температурі зразки гартували у насиченому розчині NaCl з подрібненим льодом [15].

Дослідження спектрів оптичного поглинання стекел здійснювалось з допомогою монохроматора

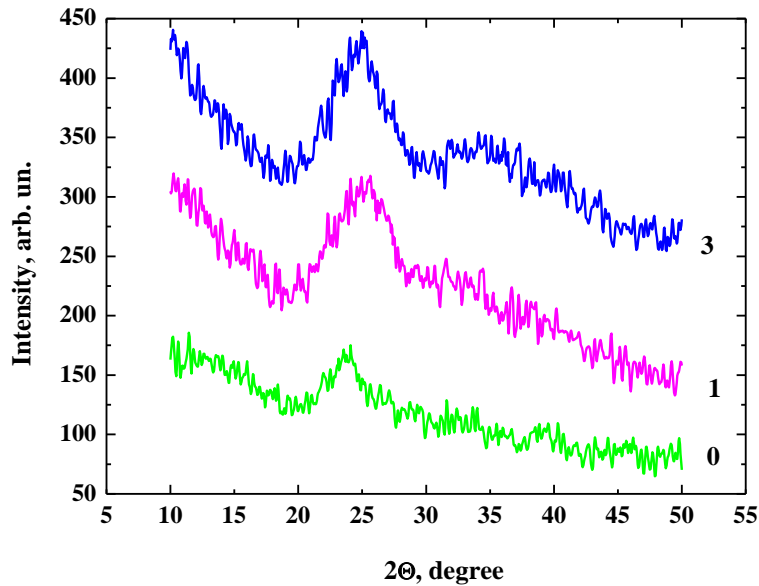


Рис. 1. Рентгенівські дифракційні шаблони стекел (70–X) Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub> – 30 La<sub>2</sub>S<sub>3</sub> – X Er<sub>2</sub>S<sub>3</sub> (цифрами вказано X).

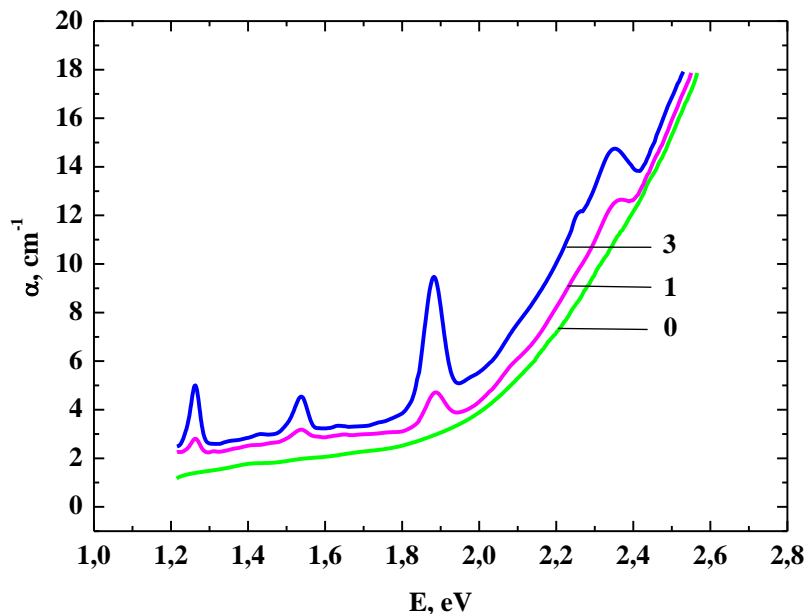


Рис. 2. Спектри оптичного поглинання стекел (70 - X) Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub> – 30 La<sub>2</sub>S<sub>3</sub> – X Er<sub>2</sub>S<sub>3</sub> (цифрами вказано X).

МДР-206 з використанням термостата. Приймання сигналу проводилось на основі Si фотоприймача. Зразки готувались у вигляді плоскопаралельних пластин товщиною 0,8 мм. Спектри фотолюмінесценції (ФЛ) досліджувались з допомогою спектрометра Horiba Jobin-Yvon T64000. Збудження ФЛ проводилось Аг-лазером, реєстрація сигналу здійснювалась камерою CCD TE-1024x256 Andor та InGaAs детектором.

## II. Результати експерименту та їх обговорення

За кімнатної температури досліджено спектри оптичного поглинання в діапазоні 480 -1020 нм (Рис. 2). При додаванні Ербію виникають вузькі смуги

поглинання із максимумами 2,36, 2,28, 1,89, 1,55, 1,27 еВ. Вони відповідають внутріцентричним переходам із основного стану в збуджені <sup>2</sup>H<sub>11/2</sub>, <sup>4</sup>S<sub>3/2</sub>, <sup>4</sup>F<sub>9/2</sub>, <sup>4</sup>I<sub>9/2</sub>, <sup>4</sup>I<sub>11/2</sub> в іонах Er<sup>3+</sup>, відповідно. Крім того, введення Er<sub>2</sub>S<sub>3</sub> приводить до збільшення коефіцієнта поглинання у видимому та близькому інфрачервоному діапазоні.

Ми дослідили спектри фотолюмінесценції у видимому та близькому інфрачервоному діапазоні за кімнатної температури та при 80 К. Як бачимо із рисунків 3, 4, при збільшенні вмісту Er<sub>2</sub>S<sub>3</sub> інтенсивність ФЛ зростає. При температурі 300 К зафіксовано інтенсивні максимуми 2,25, 1,88, 1,26, 0,81 еВ та смуги меншої інтенсивності при 2,52, 2,36, 1,53, 1,45, 1,18, 1,13, 1 еВ (Рис. 3, а, 4, а). За низької температури (80 К) відбувається перерозподіл інтенсивності випромінювання, внаслідок чого

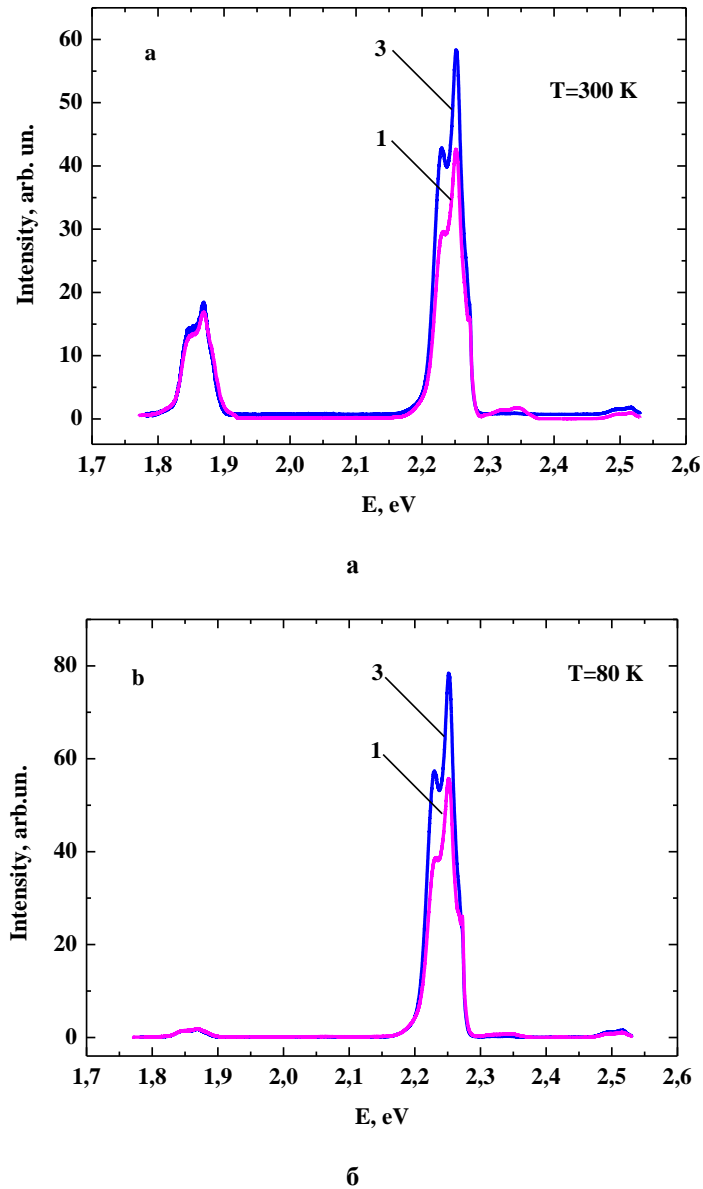


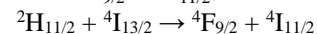
Рис. 3. Спектри ФЛ стекел  $(70 - X)\text{Ga}_2\text{S}_3 - 30\text{La}_2\text{S}_3 - X\text{Er}_2\text{S}_3$  у видимому діапазоні (цифрами вказано X)

зафіксовано максимуми високої інтенсивності при 2,25, 1,45, 1,26, 1,13, 0,81 eV та смуги ФЛ меншої інтенсивності при 2,52, 2,36, 1,88, 1,53, 1 eV (Рис. 3, b, 4 b). Всі максимуми випромінювання за кімнатної та низької температур відповідають переходам в f-оболонці іонів Ербію.

За великої кількості смуг випромінювання, механізм ФЛ зручно досліджувати використовуючи діаграму енергетичних переходів в іонах  $\text{Er}^{3+}$  (Рис. 5). При збудженні зразків із енергією 2,54 eV іони Ербію переходять із основного стану в збуджений  $^4\text{F}_{7/2}$ . Внаслідок невеликої енергетичної відстані іони Ербію можуть безвипромінювально релаксувати в стан  $^2\text{H}_{11/2}$  та  $^4\text{S}_{3/2}$ . При низькій температурі відбувається потужне випромінювання ФЛ із максимумами 2,25 (перехід  $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ ), 1,45 ( $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$ ), 1,13 eV ( $^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$ ), що свідчить про велику концентрацію іонів Ербію в станах  $^4\text{S}_{3/2}$  та  $^2\text{H}_{11/2}$ . Останні два переходи ( $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$ ), та ( $^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$ ) обумовлюють велику концентрацію іонів

Ербію в стані  $^4\text{I}_{13/2}$  та  $^4\text{I}_{11/2}$ . Внаслідок цього виникають інтенсивні максимуми 0,81 eV (перехід  $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ ) та 1,26 eV ( $^4\text{I}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ ).

При підвищенні температури змінюється концентрація іонів Ербію в різних збуджених станах. Це пов'язано з тим, що збільшення температури приводить до змін у фононній підсистемі матриці скла. Внаслідок цього збільшується ймовірність обміну енергією між іонами Ербію, які знаходяться у різних збуджених станах. Отже, зростає роль процесу кросрелаксації (CR), тому збільшується концентрація іонів Ербію в стані  $^4\text{F}_{9/2}$  та  $^4\text{I}_{11/2}$ :



Підсилення кросрелаксаційних процесів приводять до збільшення інтенсивності червоної ФЛ (1,88 eV) та зменшення інтенсивності інфрачервоних смуг із максимумами 1,13 та 1,45 eV. Отже, смуги ФЛ низької інтенсивності ми пов'язуємо із малою концентрацією іонів Ербію у відповідних збуджених станах, при переході з яких у стани із меншою

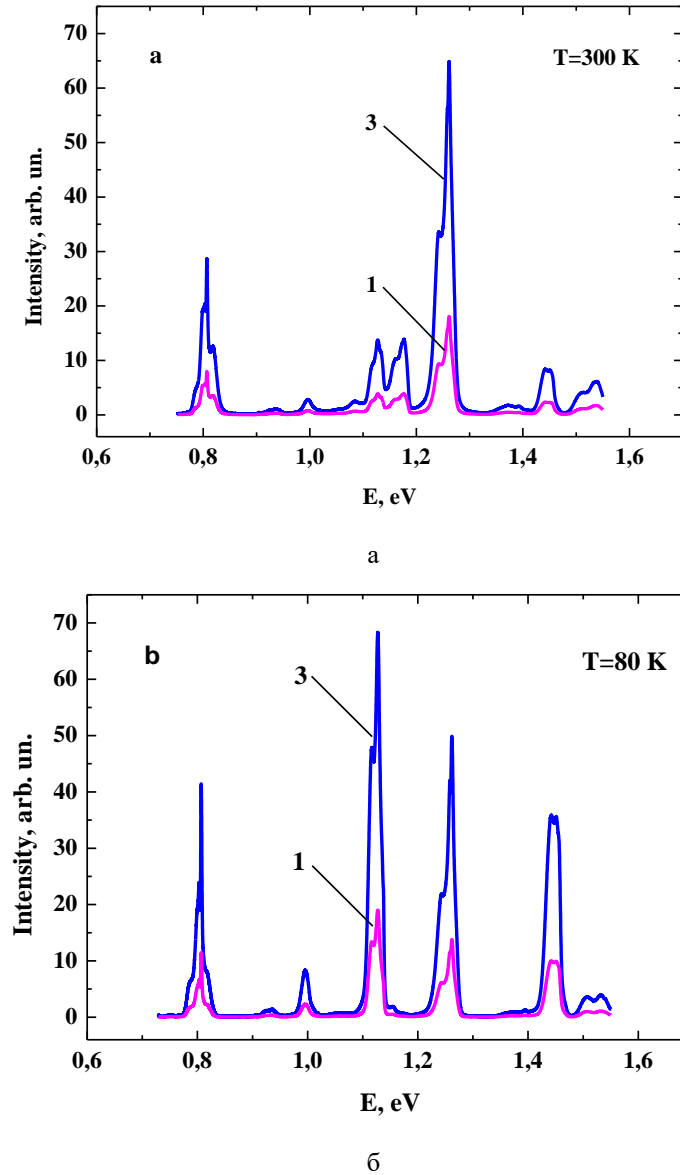


Рис. 4. Спектри ФЛ стекл (70 - X) Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub> - 30 La<sub>2</sub>S<sub>3</sub> - X Er<sub>2</sub>S<sub>3</sub> у близькому інфрачервоному діапазоні (цифрами вказано X).

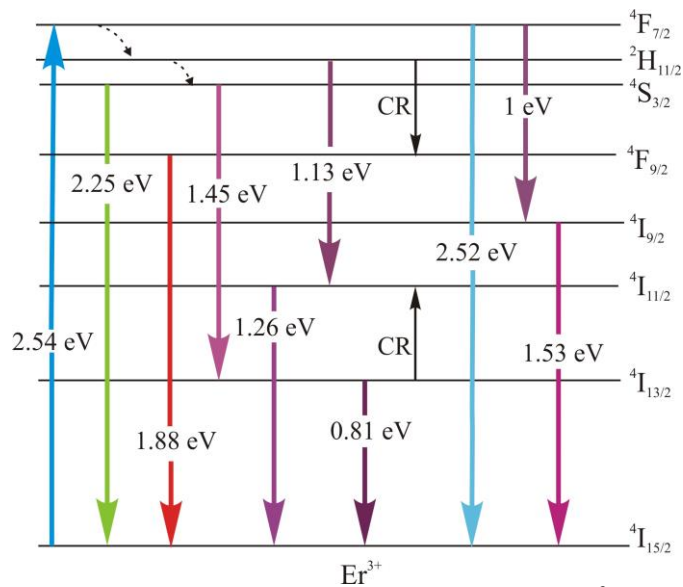


Рис. 5. Діаграма енергетичних рівнів в іоні Er<sup>3+</sup>

енергією відбувається випромінювання.

## Висновки

Досліджено спектри поглинання стекол  $(70-X)\text{Ga}_2\text{S}_3 - 30\text{La}_2\text{S}_3 - X\text{Er}_2\text{S}_3$  ( $X = 0, 1, 3$ ) при кімнатній температурі в діапазоні 2,6 - 1,2 еВ. В зразках з Ербієм зафіксовано вузькі смуги поглинання із максимумами 2,36, 2,28, 1,89, 1,55, 1,27 еВ, що відповідають внутріцентричним переходам із основного стану  $^4\text{I}_{15/2}$  в збуджені  $^2\text{H}_{11/2}$ ,  $^4\text{S}_{3/2}$ ,  $^4\text{F}_{9/2}$ ,  $^4\text{I}_{9/2}$ ,  $^4\text{I}_{11/2}$  в іонах  $\text{Er}^{3+}$ , відповідно.

При температурі 300 та 80 К досліджено спектри ФЛ в діапазоні 2,53 - 0,73 еВ. Всі одержані смуги випромінювання пов'язані із переходами в f-оболонці іонів Ербію. Зміни інтенсивностей смуг ФЛ при збільшенні температури пов'язуємо із змінами у

фононній підсистемі склоутворюючої матриці, внаслідок чого зростає ймовірність обміну енергією між іонами Ербію і відбувається перерозподіл їх концентрацій в різних збуджених станах.

**Галян В.В.** - доцент кафедри експериментальної фізики та інформаційно-вимірювальних технологій;  
**Кевшин А.Г.** - кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри експериментальної фізики та інформаційно-вимірювальних технологій;  
**Івашченко І.А.** - доцент кафедри неорганічної та фізичної хімії;  
**Олексеюк І.Д.** - професор, завідувач кафедри неорганічної та фізичної хімії;  
**Тищенко П.В.** - аспірант кафедри неорганічної та фізичної хімії.

- [1] D.W. Hewak, D. Brady, R.J. Curry, G. Elliott, C.C. Huang, M. Hughes, K. Knight, A. Mairaj, M.N. Petrovich, R.E. Simpson and C. Sproat, Photonic Glasses and Glass-Ceramics. Kerala, State of, IN. Research Signpost. 29 (2010).
- [2] A.H. Kevshin, V.V. Halyan, G.Ye. Davydyuk, O.V. Parasyuk I.I. Mazurets, Glass Phys. Chem. 36(1), 27 (2010) (doi:10.1134/S1087659610010050).
- [3] I.V. Kityk, V.V. Halyan, A.H. Kevshyn, I.A. Ivashchenko, I.D. Olekseyuk, O.O. Lebed, G. Lakshminarayana, M. Piasecki, Journal of Materials Science: Materials in Electronics 28(19), 14097 (2017) (doi:10.1007/s10854-017-7262-2).
- [4] P. Kostka, J. Zavadil, M. Iovu, Z. Ivanova, D. Furniss, A. Seddon, J All Comp. 648, 237 (2015) (doi:10.1016/j.jallcom.2015.05.135).
- [5] V.V. Halyan, O.Y. Khyzhun, I.A. Ivashchenko, A.H. Kevshyn, I.D. Olekseyuk, P. Tyshchenko, O.P. Vovk, Y.V. Bulik, Physica B: Condensed Matter. 544, 10 (2018) (doi:10.1016/j.physb.2018.05.023).
- [6] T. Schweizer, B. N. Samson, R. C. Moore, D. W. Hewak and D. N. Payne, Electron. Lett. 33, 414 (1997) (doi:10.1049/el:19970270).
- [7] T. Schweizer, D.W. Hewak, D.N. Payne, T. Jensen, and G. Huber, Electron. Lett. 32, 666 (1996) (doi:10.1049/el:19960430).
- [8] I.V. Kityk, K. Ozga, V. Halyan, I.A. Ivashchenko, M. Piasecki, MRS Advances. 3(31), 1783 (2018) (doi:10.1557/adv.2018.337).
- [9] V. V. Halyan, I. V. Kityk, A. H. Kevshyn, I. A. Ivashchenko, G. Lakshminarayana, M. V. Shevchuk,
- [10] A. Fedorchuk, M. Piasecki, Journal of Luminescence 181, 315 (2017) (doi:10.1016/j.jlumin.2016.09.022).
- [11] V. V. Halyan, I. A. Ivashchenko, A. H. Kevshyn, I. D. Olekseyuk, A. P. Tretyak, P. V. Tishchenko, Sens. elektron. mikrosist. tehnol. 15 (1), 44 (2018).
- [12] V.V. Halyan, M.V. Shevchuk, G.Ye. Davydyuk, S.V. Voronyuk, A.H. Kevshyn, V.V. Bulatetsky, Semicond. phys., Quantum Electron. Optoelectron 12 (2), 138 (2009).
- [13] Yicong Huang, Feifei Chen, Ruiqiang Lin, Xiaoyu Zhang, Shixun Dai, Qihua Nie, and Xianghua Zhang, Opt. Mater. Exp. 6 (10), 3053 (2016) (doi:10.1364/OME.6.003053).
- [14] W.B. Pearson, Chrystallochimiya i Physica Metallov i Splavov (Mir, Moscow, 1977).
- [15] Yu. Tver'yanovich, Glass Phys Chem. 29(2), 166 (2003) (doi:10.1023/A:1023407125519).
- [16] I. D. Alekseyuk, I. A. Ivashchenko, I. V. Danylyuk, V. V. Galyan, A. G. Kevshin, P. V. Tishchenko, Scientific Herald Uzhhorod Un-ty (Ser. Chemistry) 38 (2), 18 (2017).

V.V. Halyan, I.A. Ivashchenko, A.H. Kevshyn, I.D. Olekseyuk, P.V. Tishchenko

## Photoluminescence of Erbium-Doped Glasses $70\text{Ga}_2\text{S}_3 - 30\text{La}_2\text{S}_3$

Lesya Ukrainka Eastern European National University, 13 Voli Avenue, Lutsk 43009, Ukraine, [Kevshin\\_A@ukr.net](mailto:Kevshin_A@ukr.net)

Glasses of the composition  $(70-X)\text{ mol.}\% \text{Ga}_2\text{S}_3 - 30\text{ mol.}\% \text{La}_2\text{S}_3 - X\text{Er}_2\text{S}_3$  (at  $X = 0, 1, 3$ ) were synthesized and the optical absorption spectra at room temperature were studied. Photoluminescence spectra in the 2.53 - 0.73 eV range at 300 and 80 K were investigated. Intense PL maxima at 2.25, 1.88, 1.45, 1.26, 1.13, 0.81 eV were found which correspond to transitions in the f-shell of erbium ions. The redistribution of the intensity of PL peaks with temperature was analyzed based on the energy transition diagram of erbium ions.