

Східноєвропейський національний університет імені Лесі Українки  
Міністерство освіти і науки України  
Ужгородський національний університет  
Міністерство освіти і науки України

Кваліфікаційна наукова праця  
на правах рукопису

**ГАЛЯН ВОЛОДИМИР ВОЛОДИМИРОВИЧ**

УДК 538.958; 539.213; 620.192.41

**ДИСЕРТАЦІЯ**

**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**

Спеціальність 01.04.10 – фізика напівпровідників і діелектриків

Подається на здобуття наукового ступеня доктора фізико-математичних наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело



В. В. Галян

Науковий консультант: Юхимчук Володимир Олександрович, доктор фізико-математичних наук, професор

ЛУЦЬК – 2020

## АНОТАЦІЯ

**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.** – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.10 – фізика напівпровідників і діелектриків. – Східноєвропейський національний університет імені Лесі Українки, Міністерство освіти і науки України, Луцьк, 2020; Ужгородський національний університет, Міністерство освіти і науки України, Ужгород, 2020.

Дисертація присвячена вивченню закономірностей впливу компонентного складу, дефектоутворення,  $\gamma$ -опромінення, температури на процеси поглинання, механізми випромінювання у халькогенідних монокристалах і склоподібних сплавах легованих ербієм.

У **вступі** окреслено стан наукової проблеми, обґрунтовано актуальність теми дослідження, встановлено мету, основні завдання, об'єкт, предмет дослідження, розкрито наукову новизну, практичне значення одержаних результатів. Дисертантом описано методи досліджень, висвітлено зв'язок із науковими програмами, наведено дані про апробацію результатів роботи, публікації, визначено особистий внесок, окреслено обсяг та структуру праці.

У **першому розділі** розглянуто оптичні властивості халькогенідних напівпровідників. Зокрема, проаналізовано спектри оптичного поглинання склоподібних і кристалічних матриць у видимому та ІЧ діапазонах різного компонентного складу, а також виникнення смуг поглинання внаслідок введення контрольованих / неконтрольованих домішок. Розглянуто вплив дефектів на структуру та фізичні властивості напівпровідників. Значну увагу приділено введенню рідкісноземельних металів (РЗМ), як легуючих / модифікуючих домішок у склад склоподібних і кристалічних халькогенідів.

Розглянуто теоретичні засади випромінювальних переходів та безвипромінювальної релаксації в 4f-оболонці РЗМ. Проаналізована електронна структура основної конфігурації вільних іонів РЗМ та розщеплення рівнів екранованої 4f-оболонки в кристалічних / склоподібних матрицях, що обумовлено сукупним впливом сил кулонівської, спин-орбітальної взаємодії і слабкою дією статичного кристалічного поля.

Визначено основні чинники, що сприяють випромінювальній / безвипромінювальній релаксації центрів випромінювання в халькогенідних напівпровідниках. Розглянуто приклади виникнення інтенсивних смуг ФЛ видимого та ІЧ діапазонів у халькогенідних системах легованих РЗМ. Окреслено основні методи дослідження багатокомпонентних кристалів та склоподібних сплавів.

У **другому розділі** описано технологію вирощування монокристалів і синтезу склоподібних сплавів, окреслено область склоутворення стекол, проведено рентгеноструктурні та морфологічні дослідження халькогенідних напівпровідників.

Аналіз рентгенівських дифрактограм стекол  $\text{HgS-GeS}_2$  свідчить про структурну близькість із дисульфідом германію у сплавах (0 – 42 мол.%)  $\text{HgS}$ . Збільшення вмісту модифікатора  $\text{HgS}$  приводить до утворення неоднорідностей на базі сполуки  $\text{Hg}_4\text{GeS}_6$ . У стеклах системи  $\text{AgGaSe}_2 + \text{GeS}_2 \rightleftharpoons \text{AgGaS}_2 + \text{GeSe}_2$  розраховано функції радіального розподілу сплавів та середні міжатомні відстані. Показано, що заміна S на Se приводить до збільшення міжатомних відстаней та кількості зв'язків Ge – Se.

Кристали  $(\text{Ga}_{55}\text{In}_{45})_2\text{S}_{300}$  та  $(\text{Ga}_{54,59}\text{In}_{44,66}\text{Er}_{0,75})_2\text{S}_{300}$  належать до гексагональної сингонії (пр. гр.  $P6_1$ ), а кристали  $(\text{Ga}_{70}\text{La}_{30})_2\text{S}_{300}$  та  $(\text{Ga}_{69,75}\text{La}_{29,75}\text{Er}_{0,5})_2\text{S}_{300}$  до орторомбічної сингонії (пр. гр.  $Pna2_1$ ). Розрахунки структурних параметрів показують, що введення ербію приводить до збільшення елементарної комірки кристалів.

На основі спектрів РФС кристалів  $(\text{Ga}_{55}\text{In}_{45})_2\text{S}_{300}$ ,  $(\text{Ga}_{54,59}\text{In}_{44,66}\text{Er}_{0,75})_2\text{S}_{300}$ ,  $(\text{Ga}_{70}\text{La}_{30})_2\text{S}_{300}$ ,  $(\text{Ga}_{69,75}\text{La}_{29,75}\text{Er}_{0,5})_2\text{S}_{300}$  розраховано енергії зв'язку внутрішніх

електронних рівнів, пов'язаних з Ga, In, La та S. Експериментальні результати показали, що легування ербієм та опромінення поверхні  $\text{Ag}^+$ -іонами не приводить до значних змін в спектрах рентгенівської фотоелектронної спектроскопії (РФС) і енергетичному розподілу електронних станів в області валентної зони.

У **третьому розділі** проаналізовано вплив модифікуючих та легуючих домішок на оптичні властивості халькогенідів із врахуванням структурних трансформацій складних монокристалічних і склоподібних напівпровідників.

У сплавах на основі дисульфиду германію значні зміни оптичних властивостей стекол пов'язані з введенням в них модифікуючої домішки HgS. Внаслідок близькості іонних радіусів галію та германію додавання  $\text{Ga}_2\text{S}_3$  до стекол на основі  $\text{GeS}_2$  не призводить до значних змін оптичних параметрів, водночас сприяє розширенню області склування сплавів.

Установлено, що заміна халькогену ( $\text{S} \rightarrow \text{Se}$ ) у склоподібних сплавах системи  $\text{AgGaSe}_2 + \text{GeS}_2 \rightleftharpoons \text{AgGaS}_2 + \text{GeSe}_2$  приводить до зміни структурних одиниць матриці і є ефективним методом впливу на величину енергії забороненої зони. Стекла з великим вмістом сульфуру утворені з тетраедрів  $[\text{GeS}_4]$ , а при заміні сульфуру селеном формуються змішані структурні одиниці, що розупорядковує структуру скла. Аналіз спектрів комбінаційного розсіяння світла (КРС) свідчить, що подальше збільшення селенідної компоненти приводить до нового упорядкування та формування склоутворюючої матриці на основі структурних одиниць:  $[\text{GeSe}_{4/2}]$ ,  $[\text{Ge}_2\text{Se}_{8/2}]$ ,  $[\text{GeSe}_3\text{S}]$  та  $[\text{GeSe}_2\text{S}_2]$ .

Із системи  $\text{AgGaSe}_2 + \text{GeS}_2 \rightleftharpoons \text{AgGaS}_2 + \text{GeSe}_2$  вибрано сплав ( $\text{Ag}_{0,05}\text{Ga}_{0,05}\text{Ge}_{0,95}\text{S}_2$ ) із найбільшою енергією забороненої зони і додано компоненту  $\text{Er}_2\text{S}_3$  для отримання ефективного випромінюючого середовища. Дослідження спектрів оптичного поглинання та КРС засвідчило упорядкування матриці в стеклах  $\text{Er}_2\text{S}_3\text{--Ag}_{0,05}\text{Ga}_{0,05}\text{Ge}_{0,95}\text{S}_2$  при збільшенні вмісту  $\text{Er}_2\text{S}_3$ , що обумовлено збільшенням концентрації домінуючих молекулярних одиниць  $[\text{Ge}(\text{Ga})\text{S}_4]$ , які формують сітку скла.



Із спектрів КРС встановлено, що найінтенсивніші смуги частот у монокристалах  $(\text{Ga}_{55}\text{In}_{45})_2\text{S}_{300}$  та  $(\text{Ga}_{54,59}\text{In}_{44,66}\text{Er}_{0,75})_2\text{S}_{300}$  відповідають коливанням в тетраедрах Ga-S<sub>4</sub> та тригональних біпірамідах In-S<sub>3</sub>. Збільшення коефіцієнта поглинання в зразку, що легований ербієм і зростання півширини смуг частот КРС свідчить про збільшення концентрації дефектів та додаткових дефектних рівнів із неперервним енергетичним розподілом всередині забороненої зони. Встановлено, що монокристалом  $(\text{Ga}_{55}\text{In}_{45})_2\text{S}_{300}$ ,  $(\text{Ga}_{54,59}\text{In}_{44,66}\text{Er}_{0,75})_2\text{S}_{300}$  та  $(\text{Ga}_{70}\text{La}_{30})_2\text{S}_{300}$ ,  $(\text{Ga}_{69,75}\text{La}_{29,75}\text{Er}_{0,5})_2\text{S}_{300}$  характерні прямі оптичні переходи в області краю фундаментального поглинання.

Дослідження спектрів оптичного поглинання халькогенідних напівпровідників, легованих ербієм, показали, що в області домішкового поглинання виникають вузькі смуги поглинання, які пов'язані з переходами в f-оболонці іонів  $\text{Er}^{3+}$ .

**Четвертий розділ** присвячено встановленню механізмів збудження, випромінювальної / безвипромінювальної релаксації випромінюючих центрів та дослідженню нелінійно-оптичних властивостей у халькогенідних склоподібних сплавах.

Збудження ФЛ в стеклах  $\text{Er}_2\text{S}_3\text{--Ag}_{0,05}\text{Ga}_{0,05}\text{Ge}_{0,95}\text{S}_2$  лазерним випромінюванням з довжиною хвилі, що відповідає резонансним переходам в іонах  $\text{Er}^{3+}$ , обумовлює її інтенсивне виникнення у видимому та ІЧ діапазонах спектру. Інтегральна інтенсивність смуг ФЛ визначається степеневою функцією від потужності збудження. Встановлено, що в механізмах виникнення та релаксації збуджених станів  $\text{Er}^{3+}$  важливу роль відіграють процеси обміну енергією між сусідніми іонами ербію.

Експериментальні дослідження виявили, що ефективність випромінювання ФЛ в стеклах системи  $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{--La}_2\text{S}_3\text{--Er}_2\text{S}_3$  суттєво залежить від компонентного складу сплавів та металічних гомеополярних зв'язків. Встановлено, що зміна температури стекол впливає на фононну підсистему матриці, обумовлюючи перерозподіл концентрації іонів ербію в різних

збуджених станах, внаслідок чого змінюється співвідношення інтенсивностей смуг ФЛ. На основі моделі енергетичних рівнів в іонах  $\text{Er}^{3+}$  проілюстровано шляхи переходу іонів  $\text{Er}^{3+}$  у збуджені стани та виникнення ФЛ внаслідок безвипромінювальної релаксації зі збудженого стану вищої енергії або / та кросрелаксаційних процесів між сусідніми іонами ербію. Апроксимацією кривих ФЛ встановлено, що затухання випромінювання визначається двома процесами, що описуються експоненціальними залежностями. Це обумовлено тим, що іони  $\text{Er}^{3+}$  рівномірно розподіляються по склоутворюючій матриці та/або беруть участь у створенні кластерів.

У склоподібних сплавах  $\text{Er}_2\text{S}_3\text{--Ag}_{0,05}\text{Ga}_{0,05}\text{Ge}_{0,95}\text{S}_2$  та  $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{--La}_2\text{S}_3\text{--Er}_2\text{S}_3$  було створено просторову нецентросиметричність заряду методом когерентного лазерного опромінення із фундаментальною та подвоєною частотою. Показано, що халькогенідні стекла є ефективними нелінійно-оптичними матеріалами, в яких одночасно співіснують фотоіндуковані генерація другої гармоніки (ГДГ) та генерація третьої гармоніки (ГТГ), що є перспективним для їх застосування в оптоелектронних пристроях.

У **п'ятому розділі** встановлено закономірності дефектоутворення та ФЛ властивості халькогенідних напівпровідників за різних температур, доз  $\gamma$ -опромінення та наступного низькотемпературного відпалу.

Виявлено високу чутливість ФЛ випромінювання до температурних змін та радіаційну стійкість щодо  $\gamma$ -опромінення монокристалу  $(\text{Ga}_{54,59}\text{In}_{44,66}\text{Er}_{0,75})_2\text{S}_{300}$ . Фотоіндукований п'єзооптичний ефект, який виникає у монокристалі  $(\text{Ga}_{54,59}\text{In}_{44,66}\text{Er}_{0,75})_2\text{S}_{300}$ , внаслідок одночасного впливу  $\gamma$ -опромінення та двоколірної лазерної обробки є чутливим інструментом виявлення високоенергетичних променів методами еластооптики.

Радіаційно-індуковані дефекти в склоподібних сплавах  $\text{Er}_2\text{S}_3\text{--Ag}_{0,05}\text{Ga}_{0,05}\text{Ge}_{0,95}\text{S}_2$  впливають на ФЛ властивості, обумовлюють зміну механізму виникнення збуджених станів та випромінювальну релаксацію в іонах  $\text{Er}^{3+}$ . Методом електронного парамагнітного резонансу (ЕПР) встановлено, що в цих стеклах при  $\gamma$ -опроміненні генеруються парамагнітні

дефекти, концентрація яких залежить від поглинутої дози опромінення та від вмісту ербію. Дослідження статичної намагніченості свідчить, що іони ербію можуть рівномірно розподілятися по склоутворюючій матриці та утворювати кластери, які містять  $\sim (1 - 1,5) \cdot 10^3$  атомів, залежно від вмісту ербію. Це впливає на обмін енергією між іонами  $\text{Er}^{3+}$ , концентрацію у різних збуджених станах та інтенсивність ФЛ.

Встановлено значний вплив низькотемпературного вакуумного відпалу ( $95 - 145^\circ\text{C}$ ) на кількість парамагнітних дефектів при попередньому  $\gamma$ -опроміненні халькогенідних стекол  $\text{Er}_2\text{S}_3\text{--Ag}_{0,05}\text{Ga}_{0,05}\text{Ge}_{0,95}\text{S}_2$ . Експериментальні результати ЕПР досліджень та їх теоретичний аналіз свідчить, що зміна концентрації парамагнітних центрів від часу відпалу обумовлена рухом вакансій (швидка складова) та релаксацією склоутворюючої матриці (довготривала складова). Доведено, що в досліджених склоподібних сплавах  $\gamma$ -індукованими парамагнітними центрами є  $\text{Ga-V}_\text{S}$ .

**Ключові слова:** халькогенідний напівпровідник, структура, комбінаційне розсіювання світла, оптичне поглинання, фотолюмінесценція, нелінійна оптика,  $\gamma$ -опромінення, парамагнітний дефект.

## SUMMARY

**Halyan V.V. Light emission in chalcogenide single crystals of Ga–In(La)–S systems and glassy alloys formed by binary erbium-doped chalcogenides of  $\text{Ag}_2\text{S}(\text{Se})$ ,  $\text{HgS}$ ,  $\text{Ga}(\text{La})_2\text{S}(\text{Se})_3$ ,  $\text{GeS}_2$ . – Qualification scientific work on the rights of a manuscript.**

The thesis for obtaining a scientific degree of the Doctor of Physical and Mathematical Sciences by the major in 01.04.10 – Semiconductor and Dielectric Physics. – Lesya Ukrainka Eastern European National University, Ministry of Education and Science of Ukraine, Lutsk, 2020; Uzhhorod National University, Ministry of Education and Science of Ukraine, Uzhhorod, 2020.

The thesis is devoted to the studying the patterns of influence of component composition, defect formation,  $\gamma$ -irradiation, and temperature on absorption processes, emission mechanisms in chalcogenide single crystals and erbium-doped glassy alloys.

The **introduction** describes the scientific problem, substantiates the relevance of study topic, establishes the aim, main tasks, object, subject of study, reveals the scientific novelty, and practical significance of the results. The author describes the research methods, highlights the connection with scientific programs, provides the data on approbation of work results and publications, determines the personal contribution, and outlines the scope and structure of the paper.

The **first section** surveys the optical properties of chalcogenide semiconductors. In particular, there is an analysis of optical absorption spectra of glassy and crystalline matrices in the visible and infrared ranges of different component composition, as well as the occurrence of absorption bands due to application of controlled / uncontrolled impurities. The influence of defects on the structure and physical properties of semiconductors is considered. Considerable attention is paid to the application of rare-earth metals (REM) as doping / modifying impurities to the composition of glassy and crystalline chalcogenides.

Theoretical principles of emitting junctions and non-emitting relaxation in the 4f-shell of rare-earth metals are considered. It is conducted an analysis of the electronic structure of the basic configuration of free REM ions and splitting of levels of the shielded 4f-shell in crystalline / glassy matrices, which is caused by the cumulative influence of Coulomb, spin-orbit interaction forces and weak action of static crystal field.

The main factors facilitating the emitting / non- emitting relaxation of emission centers in chalcogenide semiconductors are determined. Examples of occurrence of intense photoluminescence bands of visible and infrared ranges in chalcogenide systems doped with REMs are considered. The main methods of research of multicomponent crystals and glassy alloys are outlined.

The **second section** describes the technology of growing of single crystals and synthesis of glassy alloys, outlines the region of glass formation, conduction of X-ray structural and morphological study of chalcogenide semiconductors.

Analysis of X-ray diffraction patterns of HgS–GeS<sub>2</sub> glasses shows the structural similarity with germanium disulfide in HgS alloys (0 – 42 mol.%). Increasing the content of HgS modifier leads to the formation of inhomogeneities based on Hg<sub>4</sub>GeS<sub>6</sub> compound. The radial distribution functions of alloys and mean interatomic distances are calculated for the glasses of AgGaSe<sub>2</sub>+GeS<sub>2</sub>⇌AgGaS<sub>2</sub>+GeSe<sub>2</sub> system. It is shown that the replacement of S by Se leads to increase in the interatomic distances and number of Ge-Se bonds.

Crystals of (Ga<sub>55</sub>In<sub>45</sub>)<sub>2</sub>S<sub>300</sub> та (Ga<sub>54,59</sub>In<sub>44,66</sub>Er<sub>0,75</sub>)<sub>2</sub>S<sub>300</sub> belong to the hexagonal syngony (S.G. P6<sub>1</sub>) and crystals of (Ga<sub>70</sub>La<sub>30</sub>)<sub>2</sub>S<sub>300</sub> and (Ga<sub>69,75</sub>La<sub>29,75</sub>Er<sub>0,5</sub>)<sub>2</sub>S<sub>300</sub> belong to orthorhombic syngony (S.G. Pna2<sub>1</sub>). Calculations of structural parameters show that the application of erbium leads to increase in the unit cell of crystals.

The binding energies of the internal electronic levels associated with Ga, In, La and S are calculated on the basis of the X-ray photoelectron spectroscopy spectra of (Ga<sub>55</sub>In<sub>45</sub>)<sub>2</sub>S<sub>300</sub>, (Ga<sub>54,59</sub>In<sub>44,66</sub>Er<sub>0,75</sub>)<sub>2</sub>S<sub>300</sub>, (Ga<sub>70</sub>La<sub>30</sub>)<sub>2</sub>S<sub>300</sub>, (Ga<sub>69,75</sub>La<sub>29,75</sub>Er<sub>0,5</sub>)<sub>2</sub>S<sub>300</sub>. Experimental results showed that doping with erbium and processing the surface with Ar<sup>+</sup> ion irradiation do not lead to the significant changes in the X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) spectra and energy distribution of electronic states in the valence band.

The **third section** shows an analysis of influence of the modifying and doping impurities on the optical properties of chalcogenides, taking into account the structural transformations of compound monocrystalline and glassy semiconductors.

The alloys based on germanium disulfide have significant changes in the glass optical properties, which are associated with application of a modifying impurity of HgS. Due to proximity of the ionic radii of gallium and germanium, addition of Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub> to glasses based on GeS<sub>2</sub> does not lead to significant changes in

optical parameters, but at the same time facilitating the expansion of vitrification region of alloys.

It is established that the replacement of chalcogen ( $S \rightarrow Se$ ) in the glassy alloys of  $AgGaSe_2+GeS_2 \rightleftharpoons AgGaS_2+GeSe_2$  system leads to the change in the structural matrix units and is an effective method of influence on the band gap energy value. Glasses with high sulfur content are formed from tetrahedra  $[GeS_4]$ , but the mixed structural units are formed at replacement of sulfur by selenium, which disorganize the glass structure. Analysis of Raman spectra shows that the further increase of selenide component leads to new ordering and formation of the glass-forming matrix based on structural units:  $[GeSe_{4/2}]$ ,  $[Ge_2Se_{8/2}]$ ,  $[GeSe_3S]$  and  $[GeSe_2S_2]$ .

From  $AgGaSe_2+GeS_2 \rightleftharpoons AgGaS_2+GeSe_2$  system, it was selected an alloy  $(Ag_{0,05}Ga_{0,05}Ge_{0,95}S_2)$  with the highest band gap energy and it was added with  $Er_2S_3$  component to obtain an effective emission medium. The study of optical absorption spectra and Raman spectra showed the matrix ordering in  $Er_2S_3-Ag_{0,05}Ga_{0,05}Ge_{0,95}S_2$  glasses with increasing  $Er_2S_3$  content due to increase in concentration of dominant molecular units  $[Ge(Ga)S_4]$  that form the glass grid.

Based on the Raman spectra, it was established that the most intense frequency bands in  $(Ga_{55}In_{45})_2S_{300}$  and  $(Ga_{54,59}In_{44,66}Er_{0,75})_2S_{300}$  single crystals correspond to oscillations in  $Ga-S_4$  tetrahedra and  $In-S_5$  trigonal bipyramids. An increase in absorption coefficient in the erbium-doped sample and increase of full-width at half-maximum of bands of Raman spectra indicate an increase in concentration of defects and additional defect levels with a continuous energy distribution within the band gap. It is established that the direct optical transitions in the fundamental absorption edge region are typical for the single crystals of  $(Ga_{55}In_{45})_2S_{300}$ ,  $(Ga_{54,59}In_{44,66}Er_{0,75})_2S_{300}$  and  $(Ga_{70}La_{30})_2S_{300}$ ,  $(Ga_{69,75}La_{29,75}Er_{0,5})_2S_{300}$ .

The study of the optical absorption spectra of the erbium-doped chalcogenide semiconductors showed that the narrow absorption bands, which are

associated with transitions of  $\text{Er}^{3+}$  ions in the f-shell, appear in the impurity absorption region.

The **fourth section** describes the determination of excitation mechanisms, emitting / non- emitting relaxation of emission centers and the study of nonlinear optical properties in chalcogenide glassy alloys.

The photoluminescence excitation in  $\text{Er}_2\text{S}_3\text{--Ag}_{0,05}\text{Ga}_{0,05}\text{Ge}_{0,95}\text{S}_2$  glasses by laser irradiation with a wavelength corresponding to the resonant transitions in  $\text{Er}^{3+}$  ions causes its intense occurrence in the visible and infrared ranges of spectrum. The integral intensity of the photoluminescence bands is determined by the power function depending on the excitation power. It is established that energy exchange processes between neighboring erbium ions play an important role in the mechanisms of occurrence and relaxation of excited  $\text{Er}^{3+}$  states.

The experimental studies have shown that the efficiency of photoluminescence emission in the glasses of  $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{--La}_2\text{S}_3\text{--Er}_2\text{S}_3$  system significantly depends on the component composition of alloys and metal homopolar bonds. It is established that the change in glass temperature affects the phonon subsystem of matrix causing the redistribution of concentration of erbium ions in different excited states, therefore the ratio of intensities of the photoluminescence bands changes. The model of energy levels in  $\text{Er}^{3+}$  ions denote the ways of transition of  $\text{Er}^{3+}$  ions into the excited states and occurrence of photoluminescence due to non-emitting relaxation from the excited state of higher energy and / or cross-relaxation processes between neighboring erbium ions. By approximating the photoluminescence curves, it is established that the attenuation of emission is determined by two processes described by exponential dependences. Such situation takes place because  $\text{Er}^{3+}$  ions are evenly distributed on the glass-forming matrix and / or participate in the creation of clusters.

The spatial non-centrosymmetry of charge was created by the method of coherent laser irradiation with fundamental and double frequency in the glassy alloys of  $\text{Er}_2\text{S}_3\text{--Ag}_{0,05}\text{Ga}_{0,05}\text{Ge}_{0,95}\text{S}_2$  and  $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{--La}_2\text{S}_3\text{--Er}_2\text{S}_3$ . It is shown that chalcogenide glasses are effective nonlinear optical materials, where the

photoinduced second-harmonic generation (SHG) coexists with the third-harmonic generation (THG), which is promising for their use in optoelectronic devices.

The **fifth section** describes the patterns of defect formation and photoluminescence properties of chalcogenide semiconductors at the different temperatures, doses of  $\gamma$ -irradiation and subsequent low-temperature annealing.

It was found the high sensitivity of photoluminescence emission to the temperature changes and radiation resistance to  $\gamma$ -irradiation of the single crystal of  $(\text{Ga}_{54,59}\text{In}_{44,66}\text{Er}_{0,75})_2\text{S}_{300}$ . The photoinduced piezooptic effect, which occurs in the single crystal of  $(\text{Ga}_{54,59}\text{In}_{44,66}\text{Er}_{0,75})_2\text{S}_{300}$ , due to simultaneous exposure to  $\gamma$ -irradiation and two-color laser processing, is a sensitive tool for detecting the high-energy rays by elastooptic method.

The radiation-induced defects in the glassy alloys of  $\text{Er}_2\text{S}_3$ – $\text{Ag}_{0,05}\text{Ga}_{0,05}\text{Ge}_{0,95}\text{S}_2$  affect the photoluminescence properties, cause a change in mechanism of occurrence of excitation states and emitting relaxation in  $\text{Er}^{3+}$  ions. By the electron paramagnetic resonance (EPR), it was established that the paramagnetic defects, which concentration depends on absorbed radiation dose and erbium content, are generated in these glasses during  $\gamma$ -irradiation. The study of static magnetization shows that erbium ions can be evenly distributed on the glass-forming matrix and form clusters that contain  $\sim (1 - 1,5) \cdot 10^3$  atoms depending on the erbium content. This affects the energy exchange between  $\text{Er}^{3+}$  ions, the concentration in different excited states and the photoluminescence intensity.

It is established a significant effect of low-temperature vacuum annealing ( $95 - 145^\circ\text{C}$ ) on the number of paramagnetic defects during preliminary  $\gamma$ -irradiation of chalcogenide glasses of  $\text{Er}_2\text{S}_3$ – $\text{Ag}_{0,05}\text{Ga}_{0,05}\text{Ge}_{0,95}\text{S}_2$ . Experimental results of EPR and theoretical analysis show that the change in concentration of paramagnetic centers from time of annealing is stipulated by the movement of vacancies (fast component) and relaxation of glass-forming matrix (long-term component). It is proved that  $\gamma$ -induced paramagnetic centers in the glassy alloys under study are Ga- $V_S$ .



**Key words:** chalcogenide semiconductor, photoluminescence, structure, Raman scattering, optical absorption, nonlinear optics,  $\gamma$ -irradiation, paramagnetic defect.

## НАУКОВІ ПРАЦІ, В ЯКИХ ОПУБЛІКОВАНІ ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ ДИСЕРТАЦІЇ

*Статті наукових періодичних видань, які індексовано в наукометричних  
базах даних Scopus та Web of Science Core Collection*

1. Photoluminescence in Er-doped  $\text{AgGaS}_2\text{--GeS}_2$  glasses / **V. V. Halyan**, A. H. Kevshyn, Yu. M. Kogut, G. Ye. Davydyuk, M. V. Shevchuk, V. Kažukauskas, A. Ziminskij. *Phys. Status Solidi C*. 2009. Vol. 6. P. 2810–2813. **(IF 0,810)**
2. Concentration dependence of the optical properties of glassy alloys in the  $\text{HgS--Ga}_2\text{S}_3\text{--GeS}_2$  system / A. H. Kevshyn, **V. V. Halyan**, H. Ye. Davydyuk, O. V. Parasyuk, I. I. Mazurets. *Glass Phys. Chem.* 2010. Vol. 36. P. 27–32. **(IF 0,668)**
3. IR Photoluminescence in  $\text{Ag}_{0.05}\text{Ga}_{0.05}\text{Ge}_{0.95}\text{S}_2\text{--Er}_2\text{S}_3$  / **V. V. Halyan**, A. H. Kevshyn, G. Ye. Davydyuk, M. V. Shevchuk, S. V. Voronyuk. *Ukr. J. Phys.* 2010. Vol. 55. P. 1278–1281. **(IF 0,590)**
4. 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. Vol. 16. P. 3705-1–3705-5. **(IF 0,580)**
5. 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. Vol. 411. P. 35–39. **(IF 1,902)**
6. 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. Kevshin, G. Ye. Davydyuk, N. V. Shevchuk. *Glass Phys. Chem.* 2013. Vol. 39. P. 52–56. **(IF 0,668)**

7. Phase equilibria in the quasi-ternary system  $\text{Ag}_2\text{S}-\text{Ga}_2\text{S}_3-\text{In}_2\text{S}_3$  and optical properties of  $(\text{Ga}_{55}\text{In}_{45})_2\text{S}_{300}$ ,  $(\text{Ga}_{54.59}\text{In}_{44.66}\text{Er}_{0.75})_2\text{S}_{300}$  single crystals / I. A. Ivashchenko, I. V. Danyliuk, I. D. Olekseyuk, V. Z. Pankevych, **V. V. Halyan** / *J Solid State Chem.* 2015. Vol. 227. P. 255–264. **(IF 2,726)**
8. 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. Vol. 115. P. 189–195. **(IF 2,226)**
9. Electronic structure of  $(\text{Ga}_{55}\text{In}_{45})_2\text{S}_{300}$  and  $(\text{Ga}_{54.59}\text{In}_{44.66}\text{Er}_{0.75})_2\text{S}_{300}$  single crystals / O. Y. Khyzhun, **V. V. Halyan**, I. V. Danyliuk, I. A. Ivashchenko. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 2016. Vol. 27. P. 3258–3264. **(IF 2,220)**
10. Isothermal sections of the quasi-ternary systems  $\text{Ag}_2\text{S}(\text{Se})-\text{Ga}_2\text{S}(\text{Se})_3-\text{In}_2\text{S}(\text{Se})_3$  at 820 K and the physical properties of the ternary phases  $\text{Ga}_{5.5}\text{In}_{4.5}\text{S}_{15}$ ,  $\text{Ga}_6\text{In}_4\text{Se}_{15}$  and  $\text{Ga}_{5.5}\text{In}_{4.5}\text{S}_{15}:\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Ga}_6\text{In}_4\text{Se}_{15}:\text{Er}^{3+}$  / I. A. Ivashchenko, I. V. Danyliuk, L. D. Gulay, **V. V. Halyan**, I. D. Olekseyuk. *J Solid State Chem.* 2016. Vol. 237. P. 113–120. **(IF 2,726)**
11. 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. *J. Phys. Stud.* 2016. Vol. 20. P. 3401-1–3401-4. **(IF 0,580)**
12. 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. Vol. 181. P. 315–320. **(IF 3,280)**
13. Laser stimulated piezo-optics of  $\gamma$ -irradiated  $(\text{Ga}_{55}\text{In}_{45})_2\text{S}_{300}$  and  $(\text{Ga}_{54.59}\text{In}_{44.66}\text{Er}_{0.75})_2\text{S}_{300}$  single crystals / I. V. Kityk, V. O. Yukhymchuk, A. Fedorchuk, **V. V. Halyan**, I. A. Ivashchenko, I. D. Oleksieyuk, M. A. Skoryk, G. Lakshminarayana, A. M. El-Naggar, A. A. Albassam,

- O. O. Lebed, M. Piasecki. *J. Alloys Compd.* 2017. Vol. 722. P. 265–271. **(IF 4,650)**
14. (Ga<sub>54.59</sub>In<sub>44.66</sub>Er<sub>0.75</sub>)<sub>2</sub>S<sub>300</sub> single crystal: novel material for detection of  $\gamma$ -radiation by photoinduced nonlinear optical method / I. V. Kityk, **V. V. Halyan**, A. H. Kevshyn, I. A. Ivashchenko, I. D. Olekseyuk, O. O. Lebed, G. Lakshminarayana, M. Piasecki. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 2017. Vol. 28. P. 14097–14102. **(IF 2,220)**
  15. NIR and visible luminescence features of erbium doped Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>–La<sub>2</sub>S<sub>3</sub> 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. Vol. 498. P. 380–385. **(IF 2,929)**
  16. Physical Properties of the (Ga<sub>70</sub>La<sub>30</sub>)<sub>2</sub>S<sub>300</sub>, (Ga<sub>69.75</sub>La<sub>29.75</sub>Er<sub>0.5</sub>)<sub>2</sub>S<sub>300</sub> Single Crystals / I. A. Ivashchenko, **V. V. Halyan**, A. H. Kevshyn, T. Y. Kubatska, V. M. Rosolovska, P. V. Tishchenko, I. D. Olekseyuk. *Acta Phys. Pol.* 2018. Vol. 133. P. 994–996. **(IF 0,590)**
  17. (Ga<sub>55</sub>In<sub>45</sub>)<sub>2</sub>S<sub>300</sub> Nanocrystallites as Novel Materials for Nonlinear Optical Detection of Gamma Radiation / I. V. Kityk, K. Ozga, **V. Halyan**, I. A. Ivashchenko, M. Piasecki. *MRS Adv.* 2018. Vol. 3 (31). P. 1783–1788.
  18. Electronic structure and optical properties of (Ga<sub>70</sub>La<sub>30</sub>)<sub>2</sub>S<sub>300</sub> and (Ga<sub>69.75</sub>La<sub>29.75</sub>Er<sub>0.5</sub>)<sub>2</sub>S<sub>300</sub> single crystals, novel light-converting materials / **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 Condens. Matter*. 2018. Vol. 544. P. 10–16. **(IF 1,902)**
  19. Growth of the (Ga<sub>69.5</sub>La<sub>29.5</sub>Er)<sub>2</sub>S<sub>300</sub> 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. Vol. 11. P. 01008-1–01008-4. **(IF 0,570)**
  20. Exploration of Nonlinear Optical Features of Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>–La<sub>2</sub>S<sub>3</sub> 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. Vol. 45. P. 467–471. **(IF 0,668)**

21. 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. Vol. 90. P. 84–88. **(IF 2,779)**
22. Local structure and kinetics of paramagnetic defects, induced by  $\gamma$ -irradiation of the erbium doped  $\text{Ag}_5\text{Ga}_5\text{Ge}_{95}\text{S}_{200}$  glasses / A. A. Konchits, B. D. Shanina, V. O. Yukhymchuk, **V. V. Halyan**, S. V. Krasnovyd, O. O. Lebed, M. V. Shevchuk. *Physica B Condens. Matter.* 2020. Vol. 583. P. 412030-1–412030-6. **(IF 1,902)**

***Статті у наукових фахових періодичних виданнях України***

23. The structure of glassy  $\text{HgS--GeS}_2$  / **V. V. Halyan**, H. Ye. Davydyuk, O. V. Parasyuk, A. H. Kevshyn. *Semiconductor Physics, Quantum Electronics and Optoelectronics*. 2005. Vol. 8. P. 35–37.
24. Glass formation region and X-ray analysis of the glassy alloys in  $\text{AgGaSe}_2+\text{GeS}_2\rightleftharpoons\text{AgGaS}_2+\text{GeSe}_2$  system / **V. V. Halyan**, M. V. Shevchuk, G. Ye. Davydyuk, S. V. Voronyuk, A. H. Kevshyn, V. V. Bulatetsky. *Semiconductor Physics, Quantum Electronics and Optoelectronics*. 2009. Vol. 12. P. 138–142.
25. The features of infrared photoluminescence in glasses of the system  $\text{Ag}_{0.05}\text{Ga}_{0.05}\text{Ge}_{0.95}\text{S}_2\text{--Er}_2\text{S}_3$  at various intensity and wavelength of excitation / **V. V. Halyan**, A. H. Kevshyn, G. Ye. Davydyuk, M. V. Shevchuk, S. V. Voronyuk. *Photoelectronics*. 2011. Vol. 20. C. 49–52.
26. Вплив заміни S на Se на спектри оптичного поглинання склоподібних сплавів  $\text{Ag}_{1,6}\text{Ga}_{1,6}\text{Ge}_{31,2}\text{S}_{61,6-x}\text{Se}_x$  / **В. В. Галян**, А. Г. Кевшин, І. А. Іващенко, М. В. Шевчук. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2016. Т. 17, № 3. С. 342–346.

27. The quasi-ternary system  $\text{La}_2\text{S}_3\text{--Er}_2\text{S}_3\text{--Ga}_2\text{S}_3$  and quaternary compounds of the composition  $\text{La}(\text{Pr})_{1.5}\text{Tb}(\text{Y}, \text{Ho})_{1.5}\text{Ga}_{1.67}\text{S}_7$  / Inna Ivashchenko, Iryna Danyliuk, Lubomir Gulay, **Volodymyr Halyan**, Petro Tishchenko, Ivan Olekseyuk. *Chemistry of Metals and Alloys*. 2016. Vol. 9. P. 105–112.
28. Оптичне поглинання халькогенідних стекол  $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{--La}_2\text{S}_3$  легованих ербієм / **В. В. Галян**, А. Г. Кевшин, І. А. Іващенко, І. Д. Олексюк, І. В. Данилюк, Г. П. Шаварова. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2017. Т. 18, № 3. С. 342–346.
29. Безконтактні оптичні термосенсиори на основі монокристалу  $(\text{Ga}_{54.59}\text{In}_{44.66}\text{Er}_{0.75})_2\text{S}_{300}$  / **В. В. Галян**, І. А. Іващенко, А. Г. Кевшин, І. Д. Олексюк, А. П. Третяк, П. В. Тищенко. *Сенсорна електроніка і мікросистемні технології*. 2018. Т. 15, № 1. С. 44–52.
30. Optical properties of the  $\text{Ag}_{28}\text{Ga}_{28}\text{Ge}_{532}\text{Er}_2\text{S}_{1123}$  and  $\text{Ag}_{12}\text{Ga}_{12}\text{Ge}_{228}\text{Er}_2\text{S}_{483}$  glasses / **V. V. Halyan**, I. D. Olekseyuk, I. A. Ivashchenko, A. H. Kevshyn, P. V. Tishchenko, M. V. Shevchuk. *Photoelectronics*. 2018. Vol. 27. С. 131–136.
31. Фотолюмінесценція стекол  $70\text{Ga}_2\text{S}_3\text{--}30\text{La}_2\text{S}_3$  легованих ербієм / **В. В. Галян**, І. А. Іващенко, А. Г. Кевшин, І. Д. Олексюк, П. В. Тищенко. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2018. Т. 19, № 4. С. 331–335.

### ***Монографії***

32. Фазові рівноваги, області склоутворення та фізичні властивості фаз у системах  $\text{AgGaS}_2 + \text{Ge}(\text{Sn})\text{Se}_2 \rightleftharpoons \text{AgGaSe}_2 + \text{Ge}(\text{Sn})\text{S}_2$  : монографія / М. В. Шевчук, **В. В. Галян**, А. Г. Кевшин. Луцьк : Вежа-Друк, 2016. – 152 с. ISBN 978-617-7272-87-7.
33. Фазові рівноваги та властивості проміжних фаз у системах на основі сполук  $\text{Ag}_2\text{X}$ ,  $\text{B}^{\text{III}}_2\text{X}_3$ ,  $\text{R}_2\text{X}_3$  ( $\text{B}^{\text{III}}$  – Ga, In; R – Y, La, Pr, Tb, Ho, Er; X – S, Se) : монографія / І. Д. Олексюк, І. В. Данилюк, І. А. Іващенко, Л. Д. Гулай, **В. В. Галян**. Луцьк : Вежа-Друк, 2017. – 140 с. ISBN 978-966-940-120-5.

34. 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. DOI: 10.5772/intechopen.81445.

*Наукові праці апробаційного характеру*

35. Патент на корисну модель 95507 Україна, МПК С30В 11/00. Спосіб одержання монокристалів  $(\text{Ga}_{55}\text{In}_{45})_2\text{S}_{300}$  / І. Д. Олексюк, І. А. Іващенко, І. В. Данилюк, **В. В. Галян**, В. З. Панкевич.; заявник і патентотримувач Східноєвропейський національний університет імені Лесі Українки. – № u201407822, заявл. 11.07.2014; опубл. 25.12.2014, Бюл. №24/2014.
36. Патент на корисну модель 115554 Україна, МПК С30В 1/00. Спосіб одержання монокристалу  $\text{Ga}_{5,46}\text{In}_{4,47}\text{Er}_{0,07}\text{S}_{15}$  / І. Д. Олексюк, І. А. Іващенко, І. В. Данилюк, **В. В. Галян**, В. З. Панкевич.; заявник і патентотримувач Східноєвропейський національний університет імені Лесі Українки. – № u201609407, заявл. 12.09.2016; опубл. 25.04.2017, Бюл. №8/2017.
37. Патент на корисну модель 134908 Україна, МПК С30В 11/00 Спосіб одержання монокристала  $(\text{Ga}_{70}\text{La}_{30})_2\text{S}_{300}$  / І. Д. Олексюк, І. А. Іващенко, **В. В. Галян**, В. З. Панкевич, П. В. Тищенко, В. С. Козак.; заявник і патентотримувач Східноєвропейський національний університет імені Лесі Українки. – № u201812959, заявл. 27.12.2018; опубл. 10.06.2019, Бюл. №11/2019.
38. Патент на корисну модель 135212 Україна, МПК С30В 1/00. Спосіб одержання монокристалу  $(\text{Ga}_{69,75}\text{La}_{29,75}\text{Er}_{0,5})_2\text{S}_{300}$  / І. Д. Олексюк, І. А. Іващенко, **В. В. Галян**, В. З. Панкевич, П. В. Тищенко, В. С. Козак.; заявник і патентотримувач Східноєвропейський національний університет імені Лесі Українки. – № u201812960, заявл. 27.12.2018; опубл. 25.06.2019, Бюл. №12/2019.
39. Рентгеноструктурный анализ стеклообразных сплавов системы  $\text{GeS}_2\text{-AgGaS}_2\text{-AgGaSe}_2\text{-GeSe}_2$  / **В. В. Галян**, Г. Е. Давидюк, Н. В. Шевчук,

- А. Г. Кевшин, Ю. Когут // V Международная конференция «Аморфные и микрокристаллические полупроводники» : сб. трудов г. Санкт-Петербург, Россия, 19–21 июня 2006 г. Санкт-Петербург : Политехн. ун-т, 2006. С. 162.
40. Порівняння люмінесцентних властивостей сульфідних та селенідних склоподібних сплавів активованих ербієм / **В. В. Галян**, Г. Є. Давидюк, О. В. Парасюк, М. В. Шевчук, А. Г. Кевшин, Ю. Когут // IV Міжнародна наукова конференція «Фізика неупорядкованих систем», присвяченої 75-річчю від дня народження Ярослава Дутчака : матер. конференції м. Львів, 14-16 жовтня 2008 р. Львів : ЛНУ, 2008. С. 117–118.
41. Особливості фотолюмінесценції іонів  $\text{Er}^{3+}$  в склоподібних сплавах  $\text{AgGaS}_2\text{-GeS}_2$  / Г. Є. Давидюк, **В. В. Галян**, О. В. Парасюк, А. Г. Кевшин, М. В. Шевчук // XII Міжнародна конференція з фізики і технології тонких плівок МКФТТП-XII : зб. тез Міжн. конф. м. Івано-Франківськ, 18-23 травня 2009 р. Івано-Франківськ : ПНУ ім. Василя Стефаника, 2009. С. 158–159.
42. Photoluminescence in Er-doped  $\text{AgGaS}_2\text{-GeS}_2$  glasses / **V. V. Halyan**, A. H. Kevshyn, Yu. M. Kogut, G. Ye. Davydyuk, M. V. Shevchuk, V. Kažukauskas, A. Ziminskij // 15th Semiconduction and Insulating Materials Conference : programme and abstracts. Vilnius, Lithuania, 15-19 June 2009. Vilnius : Universitas Vilnensis, 2009. P. 103.
43. Антистоксівська фотолюмінесценція в склоподібних сплавах системи  $\text{Ag}_{0,05}\text{Ga}_{0,05}\text{Ge}_{0,95}\text{S}_2\text{-Er}_2\text{S}_3$  / **В. В. Галян**, А. Г. Кевшин, Г. Є. Давидюк, М. В. Шевчук // V Українська наукова конференція з фізики напівпровідників УНКФН-5 : зб. тез. Україна м. Ужгород, 9–15 жовтня 2011 р. Ужгород: УжНУ, 2011. С. 97–98.
44. Вплив температури на фотолюмінесцентні властивості склоподібних сплавів системи  $\text{Ag}_{0,05}\text{Ga}_{0,05}\text{Ge}_{0,95}\text{S}_2\text{-Er}_2\text{S}_3$  / А. Г. Кевшин, **В. В. Галян**, Г. Є. Давидюк, М. В. Шевчук // V Українська наукова конференція з

- фізики напівпровідників УНКФН-5 : зб. тез. Україна м. Ужгород, 9–15 жовтня 2011 р. Ужгород: УжНУ, 2011. С. 250.
45. Фотолюмінесценція стекол  $\text{Ag}_{0,05}\text{Ga}_{0,05}\text{Ge}_{0,95}\text{S}_2\text{--Er}_2\text{S}_3$  у видимому та близькому інфрачервоному діапазоні / **В. В. Галян**, А. Г. Кевшин, Г. Є. Давидюк, М. В. Шевчук // X Міжнародна конференція «Фізичні явища в твердих тілах» : матеріали 10-ої Міжн. конф., Україна м. Харків, 6-9 грудня 2011 р. Харків : ХНУ ім. В. Н. Каразіна, 2011. С. 38.
  46. Механізм стоксівської та антистоксівської люмінесценції при збудженні довжинлю хвилі 532, 980 нм в стеклах системи  $\text{Ag}_{0,05}\text{Ga}_{0,05}\text{Ge}_{0,95}\text{S}_2\text{--Er}_2\text{S}_3$  / **В. В. Галян**, А. Г. Кевшин, Г. Є. Давидюк, М. В. Шевчук // VI Міжнародна наукова конференція «Релаксаційні, нелінійні й акустооптичні процеси та матеріали» РНАОПМ'2012 : матеріали VI Міжнар. наук. конф., Україна м. Луцьк – Шацькі озера 25-29 травня 2012 р. Луцьк : ВНУ ім. Лесі Українки, 2012. С. 34–35.
  47. Фізичні властивості одержаних на базі дисульфиду германію халькогенідних стекол / А. Г. Кевшин, **В. В. Галян**, Г. Є. Давидюк, М. В. Шевчук // VI Міжнародна наукова конференція «Релаксаційні, нелінійні й акустооптичні процеси та матеріали» РНАОПМ'2012 : матеріали VI Міжнар. наук. конф., Україна м. Луцьк – Шацькі озера 25-29 травня 2012 р. Луцьк : ВНУ ім. Лесі Українки, 2012. С. 214.
  48. Одержання монокристалів  $(\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x)_2\text{S}_3$ ,  $0,47 \leq x \leq 0,57$  та вивчення їх оптичних властивостей / І. В. Данилюк, І. А. Іващенко, **В. В. Галян**, В. З. Панкевич, Г. Є. Давидюк, І. Д. Олексюк // II Всеукраїнська науково-практична конференція молодих вчених та студентів «Фізика та хімія твердого тіла: стан, досягнення і перспективи» : зб. тез. Україна м. Луцьк 25-26 жовтня 2012 р. Луцьк : ЛНТУ, 2012. С. 224–227.
  49. Вплив температури на люмінесцентні властивості стекол системи  $\text{Ag}_{0,05}\text{Ga}_{0,05}\text{Ge}_{0,95}\text{S}_2\text{--Er}_2\text{S}_3$  / **В. В. Галян**, А. Г. Кевшин, С. А. Федосов, М. В. Шевчук // V науково-практична конференція «Електроніка та інформаційні технології» : зб. матер. V наук. практ. конф. Україна



м. Львів – Чинадієво – Мукачево 29 серпня – 1 вересня 2013 р. Львів : ЛНУ ім. Івана Франка, 2013. С. 117.

50. Фотолюмінесценція та ЕПР дефектів, індукованих  $\gamma$ -опроміненням, в стеклах системи  $(100-X)\text{Ag}_{0,05}\text{Ga}_{0,05}\text{Ge}_{0,95}\text{S}_2-(X)\text{Er}_2\text{S}_3$  халькогенідних стекол / **В. В. Галян**, А. А. Кончиць, Б. Д. Шаніна, В. О. Юхимчук, С. В. Красновид, О. О. Лебедь, А. Г. Кевшин, М. В. Шевчук // VII Міжнародна наукова конференція «Релаксаційні, нелінійні й акустооптичні процеси та матеріали» : матеріали VII Міжнар. наук. конф. Україна м. Луцьк – Шацькі озера 8-12 червня 2014 р. Луцьк : Вежа-Друк, 2014. С. 113.
51. ЕПР дефектів, індукованих  $\gamma$ -опроміненням та їх вплив на фотолюмінесценцію в стеклах системи  $\text{Ag}_{0,05}\text{Ga}_{0,05}\text{Ge}_{0,95}\text{S}_2-\text{Er}_2\text{S}_3$  / А. Г. Кевшин, А. А. Кончиць, Б. Д. Шаніна, В. О. Юхимчук, С. В. Красновид, О. О. Лебедь, **В. В. Галян**, М. В. Шевчук, А. В. Бондарук, А. П. Третяк // I Міжнародна наукова конференція «Актуальні проблеми фундаментальних наук» : матер. I Міжнар. наук. конф. Україна м. Луцьк – Шацькі озера 30 травня – 3 червня 2015 р. Луцьк : Вежа-Друк, 2015. С. 133.
52. Локальна структура та кінетика парамагнітних дефектів, індукованих  $\gamma$ -опроміненням в стеклах системи  $(100-X)\text{Ag}_{0,05}\text{Ga}_{0,05}\text{Ge}_{0,95}\text{S}_2-(X)\text{Er}_2\text{S}_3$  / **В. В. Галян**, А. А. Кончиць, Б. Д. Шаніна, В. О. Юхимчук, С. В. Красновид, О. О. Лебедь, А. Г. Кевшин, М. В. Шевчук // VIII Міжнародна наукова конференція «Релаксаційні, нелінійні й акустооптичні процеси та матеріали» : матеріали VIII Міжнар. наук. конф. Україна м. Луцьк – Шацькі озера 1-4 червня 2016 р. Луцьк : Вежа-Друк, 2016. С. 88–90.
53. Optical Absorption Spectra and Photoluminescence of  $\text{Ag}_{1,6}\text{Ga}_{1,6}\text{Ge}_{31,2}\text{S}_{61,6-x}\text{Se}_x$  Glassy Alloys / S. A. Fedosov, I. A. Ivashchenko, **V. V. Halyan**, A. H. Kevshyn, M. V. Shevchuk // IX International Conference «Topical

- Problems of Semiconductor Physics» : Abstract Book IX Inter. Conf. Ukraine Truskavets, May 16-20, 2016, Stryi : UKRPOL Publishing House, 2016. P. 47.
54. Вплив  $\gamma$ -опромінення на спектри фотолюмінесценції монокристалу  $(\text{Ga}_{54.59}\text{In}_{44.66}\text{Er}_{0.75})_2\text{S}_{300}$  / **В. В. Галян**, І. А. Іващенко, І. Д. Олексюк, А. Г. Кевшин, А. П. Третяк, О. О. Лебедь, О. М. Новосад, А. Б. Тимошук // II Міжнародна наукова конференція «Актуальні проблеми фундаментальних наук» : матер. II Міжнар. наук. конф. Україна м. Луцьк – Шацькі озера 1-5 червня 2017 р. Луцьк : Вежа-Друк, 2017. С. 33.
55. Physical properties of the  $(\text{Ga}_{70}\text{La}_{30})_2\text{S}_{300}$ ,  $(\text{Ga}_{69.75}\text{La}_{29.75}\text{Er}_{0.5})_2\text{S}_{300}$  single crystals / I. A. Ivashchenko, I. D. Olekseyuk, **V. V. Halyan**, A. H. Kevshyn, T. Y. Kubatska, V. M. Rosolovska, P. Tishchenko, A. Selezzen // 5<sup>th</sup> International Conference on Oxide Materials for Electronic Engineering – fabrication, properties and applications OMEE-2017 : Book of Abstracts 5<sup>th</sup> Inter. Conf. Ukraine Lviv, May 29 – June 2, 2017, Lviv : Polytechnic National University, 2017. P. 159.
56. Спектр поглинання та фотолюмінесценція монокристалу  $(\text{Ga}_{69.75}\text{La}_{29.75}\text{Er}_{0.5})_2\text{S}_{300}$  / **В. В. Галян**, І. А. Іващенко, А. Г. Кевшин, І. Д. Олексюк, П. В. Тищенко, С. А. Федосов, І. А. Третяк, М. В. Шевчук // IX Міжнародна наукова конференція «Релаксаційні, нелінійні й акустооптичні процеси та матеріали» : матеріали IX Міжнар. наук. конф. Україна м. Луцьк – Шацькі озера 1-5 червня 2018 р. Луцьк : Вежа-Друк, 2018. С. 55.
57. Photoluminescence features of er-doped chalcogenide glasses and crystals. / **V. V. Halyan**, I. A. Ivashchenko, A. H. Kevshyn, A. P. Tretyak // XVII Міжнародна Фреїківська конференція з фізики і технології тонких плівок та наносистем : зб. тез. Міжнар. Фреїківської конф. Україна м. Івано-Франківськ 20-25 травня 2019 р. Івано-Франківськ : ПНУ ім. Василя Стефаника, 2019. С. 310.

## ЗМІСТ

<b>АНОТАЦІЯ.....</b>	<b>2</b>
<b>НАУКОВІ ПРАЦІ, В ЯКИХ ОПУБЛІКОВАНІ ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ ДИСЕРТАЦІЇ.....</b>	<b>13</b>
<b>ЗМІСТ.....</b>	<b>23</b>
<b>ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ ТА СКОРОЧЕНЬ.....</b>	<b>27</b>
<b>ВСТУП.....</b>	<b>28</b>
<b>РОЗДІЛ 1. ТЕОРЕТИЧНІ АСПЕКТИ ОПИСУ СТРУКТУРИ, ВИПРОМІНЮВАННЯ ТА МЕТОДІВ ДОСЛІДЖЕННЯ НАПІВПРОВІДНИКІВ ЛЕГОВАНИХ РІДКІСНОЗЕМЕЛЬНИМИ МЕТАЛАМИ.....</b>	<b>39</b>
1.1. Загальна характеристика халькогенідних напівпровідників.....	39
1.2. Оптичні властивості халькогенідних стекол та монокристалів...	42
1.3 Вплив дефектів і домішок на структуру та властивості багатоконпонентних халькогенідів.....	56
1.4 Основи теорії випромінювальних переходів та безвипромінювальної релаксації в 4f-оболонці рідкісноземельних металів.....	62
1.4.1. Формування енергетичних рівнів та переходів в 4f-оболонці.....	62
1.4.2. Випромінювальна та безвипромінювальна релаксація в люмінесцентних центрах.....	67
1.5. Спектрально-люмінесцентні характеристики рідкісноземельних металів в кристалічних та скляних середовищах.....	72
1.6. Методи дослідження багатоконпонентних кристалічних сполук та склоподібних сплавів.....	81
<b>ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 1.....</b>	<b>87</b>
<b>РОЗДІЛ 2. ТЕХНОЛОГІЯ ОТРИМАННЯ ТА СТРУКТУРА ХАЛЬКОГЕНІДНИХ НАПІВПРОВІДНИКІВ.....</b>	<b>89</b>

	24
2.1. Синтез стекол.....	89
2.2. Вирощування монокристалів.....	91
2.3. Рентгеноструктурне дослідження сплавів системи $\text{HgS}-\text{GeS}_2$ ...	95
2.4. Область склоутворення та аналіз структури сплавів системи $\text{AgGaSe}_2+\text{GeS}_2\rightleftharpoons\text{AgGaS}_2+\text{GeSe}_2$ .....	100
2.5. Кристалічна структура сполук $(\text{Ga}_{55}\text{In}_{45})_2\text{S}_{300}$ , $(\text{Ga}_{54,59}\text{In}_{44,66}\text{Er}_{0,75})_2\text{S}_{300}$ та $(\text{Ga}_{70}\text{La}_{30})_2\text{S}_{300}$ , $(\text{Ga}_{69,75}\text{La}_{29,75}\text{Er}_{0,5})_2\text{S}_{300}$ .....	106
2.6. Електронна структура монокристалів $(\text{Ga}_{55}\text{In}_{45})_2\text{S}_{300}$ та $(\text{Ga}_{54,59}\text{In}_{44,66}\text{Er}_{0,75})_2\text{S}_{300}$ .....	116
2.7. Особливості електронної структури монокристалів $(\text{Ga}_{70}\text{La}_{30})_2\text{S}_{300}$ , $(\text{Ga}_{69,75}\text{La}_{29,75}\text{Er}_{0,5})_2\text{S}_{300}$ .....	125
ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 2.....	134
<b>РОЗДІЛ 3. ВПЛИВ ДОМІШОК НА СПЕКТРИ ОПТИЧНОГО ПОГЛИНАННЯ ТА КОМБІНАЦІЙНОГО РОЗСІЮВАННЯ СВІТЛА СТЕКОЛ І МОНОКРИСТАЛІВ.....</b>	<b>136</b>
3.1. Оптичні властивості стекол системи $\text{HgS}-\text{GeS}_2$ .....	136
3.2. Концентраційні залежності оптичних властивостей склоподібних сплавів системи $\text{HgS}-\text{Ga}_2\text{S}_3-\text{GeS}_2$ .....	141
3.3. Вплив структурної трансформації стекол системи $\text{AgGaSe}_2+\text{GeS}_2\rightleftharpoons\text{AgGaS}_2+\text{GeSe}_2$ на оптичне поглинання при заміні S на Se.....	147
3.4. Впорядкування структурних одиниць та спектрально-оптичні властивості стекол перерізу $\text{Er}_2\text{S}_3-\text{Ag}_{0,05}\text{Ga}_{0,05}\text{Ge}_{0,95}\text{S}_2$ .....	153
3.5. Особливості оптичного поглинання та комбінаційного розсіювання світла $\text{Ga}_2\text{S}_3-\text{La}_2\text{S}_3$ легованих Er.....	159
3.6. КРС спектри та оптичне поглинання нелегованого та легованих ербієм монокристалу $(\text{Ga}_{55}\text{In}_{45})_2\text{S}_{300}$ .....	166
3.7. Оптичні властивості монокристалів $(\text{Ga}_{70}\text{La}_{30})_2\text{S}_{300}$ та $(\text{Ga}_{69,75}\text{La}_{29,75}\text{Er}_{0,5})_2\text{S}_{300}$ .....	176

	25
ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 3.....	180
<b>РОЗДІЛ 4. МЕХАНІЗМ ЗБУДЖЕННЯ ФОТОЛЮМІНЕСЦЕНЦІЇ ТА ГЕНЕРАЦІЯ ВИСОКИХ ГАРМОНІК В СКЛОПОДІБНИХ СЕРЕДОВИЩАХ ЛЕГОВАНИХ ЕРБІЄМ</b>	183
4.1. Фотолюмінесценція в стеклах системи $\text{AgGaSe}_2 + \text{GeS}_2 \leftrightarrow \text{AgGaS}_2 + \text{GeSe}_2$ .....	183
4.2. Стоксівська фотолюмінесценція стекол $\text{Er}_2\text{S}_3 - \text{Ag}_{0,05}\text{Ga}_{0,05}\text{Ge}_{0,95}\text{S}_2$ .....	191
4.3. Генерація другої та третьої гармонік в стеклах $\text{Er}_2\text{S}_3 - \text{Ag}_{0,05}\text{Ga}_{0,05}\text{Ge}_{0,95}\text{S}_2$ .....	197
4.4. Особливості спектрів фотолюмінесценції стекол $\text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{La}_2\text{S}_3$ легованих ербієм у видимому та ближньому інфрачервоному діапазонах.....	200
4.5. Механізм виникнення збуджених станів в іонах $\text{Er}^{3+}$ та кінетика затухання ФЛ в стеклах $\text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{La}_2\text{S}_3 - \text{Er}_2\text{S}_3$ .....	207
4.6. Нелінійно-оптичні властивості ербій-легованих стекол $\text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{La}_2\text{S}_3$ .....	215
ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 4.....	220
<b>РОЗДІЛ 5. ВПЛИВ ТЕМПЕРАТУРИ ТА <math>\gamma</math>-ОПРОМІНЕННЯ НА СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМІНЕСЦЕНТНІ, НЕЛІНІЙНО-ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ТА ДЕФЕКТОУТВОРЕННЯ В ХАЛЬКОГЕНІДНИХ НАПІВПРОВІДНИКАХ.....</b>	222
5.1. Вплив температури на люмінесцентні властивості стекол перерізу $\text{Er}_2\text{S}_3 - \text{Ag}_{0,05}\text{Ga}_{0,05}\text{Ge}_{0,95}\text{S}_2$ .....	222
5.2. Безконтактні оптичні термосенсиори на основі монокристалу $(\text{Ga}_{54,59}\text{In}_{44,66}\text{Er}_{0,75})_2\text{S}_{300}$ .....	230
5.3. Фотолюмінесценція монокристалу $(\text{Ga}_{54,59}\text{In}_{44,66}\text{Er}_{0,75})_2\text{S}_{300}$ опроміненого $\gamma$ -променями.....	235
5.4. Нелінійні та фотоіндуковані п'єзооптичні ефекти в	

	26
$\gamma$ -опроміненому монокристалі $(\text{Ga}_{54,59}\text{In}_{44,66}\text{Er}_{0,75})_2\text{S}_{300}$ .....	239
5.5. Люмінесценція неопроміненого та $\gamma$ -опроміненого монокристалу $(\text{Ga}_{69,5}\text{La}_{29,5}\text{Er})_2\text{S}_{300}$ .....	243
5.6. Вплив $\gamma$ -опромінення на спектри фотолюмінесценції в стеклах перерізу $\text{Er}_2\text{S}_3\text{--Ag}_{0,05}\text{Ga}_{0,05}\text{Ge}_{0,95}\text{S}_2$ .....	250
5.7. ЕПР дефектів, індукованих $\gamma$ -опроміненням в стеклах перерізу $\text{Er}_2\text{S}_3\text{--Ag}_{0,05}\text{Ga}_{0,05}\text{Ge}_{0,95}\text{S}_2$ .....	258
5.8. Локальна структура та кінетика формування парамагнітних дефектів індукованих $\gamma$ -опроміненням в стеклах $\text{Er}_2\text{S}_3\text{--Ag}_{0,05}\text{Ga}_{0,05}\text{Ge}_{0,95}\text{S}_2$ .....	266
<b>ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 5</b> .....	280
<b>ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ</b> .....	284
<b>СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ</b> .....	289
<b>ДОДАТОК</b> .....	316

## УМОВНІ ПОЗНАЧЕННЯ ТА СКОРОЧЕННЯ

ВТМ – високотемпературна модифікація;

РЕС – рентгенівська емісійна спектроскопія;

РФС – рентгенівська фотоелектронна спектроскопія;

СВЗ – спектр валентної зони;

ЕДС - енергодисперсійна рентгенівська спектроскопія;

пр. гр. – просторова група;

РФА – рентгенофазовий аналіз;

РЗМ – рідкісноземельні метали;

ФЛ – фотолюмінесценція;

СЕМ – скануюча електронна мікроскопія;

ЕПР – електронний парамагнітний резонанс;

КРС – комбінаційне розсіювання світла;

ГДГ – генерація другої гармоніки;

ГТГ – генерація третьої гармоніки;

ЕТ – енергетичний трансфер.

## ВСТУП

**Актуальність теми.** В останнє десятиліття стрімкий розвиток фотоніки та оптоелектроніки обумовив необхідність створення функціональних матеріалів із заданим переліком параметрів і характеристик. Пошук таких матеріалів необхідно здійснювати в комплексному дослідженні з врахуванням взаємозв'язку: компонентний склад – структура – властивості, який передбачає аналіз фазових діаграм стану, вивчення структури кристалічних і склоподібних матриць, дослідження їх спектрів поглинання та випромінювання та побудову моделей фізичних процесів.

Водночас перед науковцями, які працюють в цьому напрямку, стоїть завдання по встановленню загальних фізичних закономірностей і механізмів випромінювання у кристалічних та скляних оптичних середовищах легованих ербієм, зумовлених композиційною модифікацією, дефектоутворенням і впливом різних зовнішніх чинників.

Серед великого різноманіття напівпровідникових структур, які інтенсивно досліджують в останнє десятиліття, виділяють кристалічні та склоподібні халькогеніди. Унікальність цих матеріалів полягає у їх високій прозорості у видимому та ІЧ діапазонах, притаманному їм великому показнику заломлення, резистивності їх до агресивних середовищ, високій розчинності в них рідкісноземельних металів (РЗМ) та чутливості їх до зовнішніх чинників, зокрема лазерного та  $\gamma$ -опромінення, магнітного поля, температури тощо.

Найпоширенішими і давно відомими світловипромінюючими середовищами є халькогеніди на основі Cd/Zn(S/Se). Із цих елементів можна отримати ряд люмінофорів, спектр випромінювання яких перекриває весь видимий та ближній ІЧ діапазони [1, 2]. Водночас, необхідно зауважити, що ряд сполук на основі халькогенідів Cd є токсичними, а розчинність РЗМ у сульфідах/селенідах цинку/кадмію є надзвичайно низькою, що обумовлено різницею в розмірах атомів Cd(Zn) та РЗМ.



Оптичні властивості РЗМ обумовлюють їх широке застосування в лазерній та світловипромінюючій техніці, фотонних та оптоволоконних пристроях, перетворювачах світла, GPS-навігації та ін. Теоретичні основи процесів поглинання та випромінювання світла, які відбуваються в РЗМ для різних спектральних діапазонів вивчені достатньо добре. Водночас, ймовірність перенесення збуджень, енергетичне положення збуджених станів іонів РЗМ, перебіг процесів згасання випромінювання суттєво залежить для різних кристалічних і склоподібних матриць від їх компонентного складу та структури.

Таким чином можна резюмувати, що передбачити властивості кристалів та стекол легованих РЗМ з використанням тільки теоретичних методів дослідження практично неможливо. Тому для отримання та аналізу інформації про спектрально-люмінесцентні властивості кожного халькогенідного сплаву необхідно провести їх детальне експериментальне дослідження, зіставити отримані результати з теорією переходів в 4f-оболонці РЗМ, побудувати модель, яка пояснює процеси поглинання і випромінювання в кристалічних / склоподібних матрицях, та визначити найбільш ефективні з них.

В останні роки оптичні властивості РЗМ у різних середовищах привертають все більшу увагу науковців в усьому світі. Активно досліджуються кристалічні та скляні системи різного компонентного складу та різного типу симетрії кристалів з легуючими домішками РЗМ з метою виявлення в таких системах ефективної лазерної генерації, встановлення ймовірності випромінювальної / безвипромінювальної релаксації, кросрелаксації, «ап-конверсії», концентраційного гасіння випромінювання та ін. Для цього вивчають різні типи нових матриць на основі боратів [3-6], молібдатів [7, 8], фторидів [9, 10], а також халькогенідів [11-16]. Останній тип систем виділяють серед інших завдяки притаманному їм низькоенергетичному фононному спектру, що обумовлює прозорість халькогенідів в ІЧ спектральному діапазоні аж до ~25 мкм. Крім того, у

перелічених не халькогенідних фосфоресцентних матеріалах у ІЧ діапазоні домінують безвипромінювальні переходи, що зумовлено багатофононою релаксацією іонів РЗМ. Широкий високоенергетичний фононний спектр (наприклад, у боратних  $1400\text{ см}^{-1}$  [17], силікатних  $1000\text{ см}^{-1}$  [18]) призводить до швидкого нагрівання активного лазерного середовища та низького квантового виходу фотолюмінесценції (ФЛ). Тому для здійснення генерації випромінювання більш ефективно використовувати світловипромінюючі середовища з низькоенергетичним фононним спектром, якими є халькогенідні матриці. Вибір матриць на користь халькогенідів дозволить звести до мінімуму безвипромінювальні втрати енергії та підвищить ефективність ФЛ.

Одним із найбільш використовуваних РЗМ із сімейства лантаноїдів є ербій. Завдяки своїм властивостям цей елемент широко застосовується в ядерній енергетиці, лазерній техніці, хірургії, як люмінофор у дисплеях, у виготовленні скловолокна та оптичних підсилювачів. Таке різноманіття застосувань ербію пов'язане з його властивістю ефективно випромінювати кванти певних електромагнітних хвиль під дією збуджуючих чинників (в основному світлових фотонів).

Ефективність випромінювання іонами ербію залежить, насамперед, від їх концентрації в матриці, в яку його введено та компонентного складу останньої. Підвищення концентрації іонів ербію може призвести до різкого зменшення ймовірності випромінюючих переходів, що підвищує поріг генерації та зменшує коефіцієнт корисної дії лазерної системи. Таке негативне явище називають концентраційним гасінням ФЛ, яке виникає внаслідок сегрегації та взаємодії іонів ербію між собою. Тому необхідно вибрати (створити) такі оптичні середовища, в яких центри випромінювання будуть розміщені на певних відстанях один від одного, що унеможливить гасіння ФЛ, але дозволить поглинати енергію збудження в невеликому об'ємі активного елемента. Вирішення такого нетривіального завдання лежить у площині експериментальних досліджень з врахуванням теорії процесів

поглинання та випромінювання світла, а також природи підсистеми дефектів в кристалічних і скляних середовищах.

Недивлячись на значні успіхи у створенні світловипромінюючих середовищ для оптоелектронної техніки, значне їх поширення обмежене ефективністю та досить високою вартістю матеріалів. У дисертації проведено комплексне дослідження властивостей таких систем, що охоплює механізми поглинання та випромінювання, закономірності дефектоутворення у новостворених халькогенідних кристалічних і скляних матеріалах, які є екологічно безпечними та поєднують унікальні оптичні властивості з можливістю їх використання в умовах радіаційного опромінення. Все вищесказане і обумовлює **актуальність** цього дисертаційного дослідження.

#### **Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.**

Дисертація виконана на кафедрі експериментальної фізики та інформаційно-вимірювальних технологій Східноєвропейського національного університету імені Лесі Українки відповідно до напрямку наукової роботи «Вивчення структурних дефектів складних напівпровідникових кристалічних і аморфних фаз, елементарних, бінарних і багатокомпонентних напівпровідників». Крім того, до дисертації увійшли результати, які були отримані здобувачем в процесі виконання наукових проектів, які фінансувались із коштів державного бюджету Міністерства освіти і науки України:

«Нелінійно-оптичні пристрої, керовані зовнішнім оптичним полем», номер державної реєстрації: 0115U002348;

«Вплив  $\gamma$ -опромінення і оптичного поля на фотолюмінесцентні та фотоелектричні властивості халькогенідних напівпровідників легованих рідкісноземельними металами», номер державної реєстрації: 0116U004569;

«Нові складні халькогеніди та галогеніди для нелінійної оптики, термо- та оптоелектроніки: синтез, структура і властивості», номер державної реєстрації 0117U002303.

### **Мета та завдання дослідження.**

Метою дисертаційної роботи є встановлення загальних фізичних закономірностей і механізмів оптичного поглинання та випромінювання у складних халькогенідних монокристалах та склоподібних сплавах легованих ербієм, зумовлених їх композиційною модифікацією, дефектоутворенням та впливом різних зовнішніх чинників.

Для досягнення поставленої мети виконувалися наступні **завдання**:

1. Окреслення оптимальних технологічних умов отримання складних халькогенідних монокристалів і стекол, як базових люмінесцентних матеріалів для приладів фотоніки та оптоелектроніки.

2. Встановлення закономірностей трансформації халькогенідних матриць та варіації основних структурних параметрів у монокристалах і стеклах внаслідок зміни компонентного складу та впливу на них зовнішніх чинників.

3. Проведення комплексного дослідження структурних, лінійно- та нелінійно-оптичних, п'єзооптичних, фотолюмінесцентних та магнітних властивостей складних халькогенідних напівпровідників, зокрема монокристалів систем  $\text{Ga-In(La)-S}$  та стекол  $\text{AgGaSe}_2 + \text{GeS}_2 \rightleftharpoons \text{AgGaS}_2 + \text{GeSe}_2$ ,  $\text{HgS} - \text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$ ,  $\text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{La}_2\text{S}_3$  легованих ербієм, за різних температур і доз  $\gamma$ -опромінення.

4. Встановлення впливу  $\gamma$ -опромінення та температури на люмінесцентні властивості халькогенідних напівпровідникових систем, визначення природи радіаційно-індукованих дефектів і характеру розподілу іонів ербію, з метою контролю процесів дефектоутворення та встановлення експлуатаційних характеристик оптоелектронних приладів на їх основі.

5. Побудова моделей переходів іонів  $\text{Er}^{3+}$  у збуджені стани, встановлення механізмів випромінювальної та безвипромінювальної релаксації з урахуванням впливу фононних підсистем халькогенідних матриць в неопромінених та  $\gamma$ -опромінених напівпровідниках.

**Об'єктом** дослідження були халькогенідні монокристали:  $(\text{Ga}_{55}\text{In}_{45})_2\text{S}_{300}$ ,  $(\text{Ga}_{54,59}\text{In}_{44,66}\text{Er}_{0,75})_2\text{S}_{300}$ ,  $(\text{Ga}_{70}\text{La}_{30})_2\text{S}_{300}$  та  $(\text{Ga}_{69,75}\text{La}_{29,75}\text{Er}_{0,5})_2\text{S}_{300}$  і склоподібні сплави систем:  $\text{HgS} - \text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$ ,  $\text{AgGaSe}_2 + \text{GeS}_2 \rightleftharpoons \text{AgGaS}_2 + \text{GeSe}_2$ ,  $\text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{La}_2\text{S}_3 - \text{Er}_2\text{S}_3$  та перерізу  $\text{Er}_2\text{S}_3 - \text{Ag}_{0,05}\text{Ga}_{0,05}\text{Ge}_{0,95}\text{S}_2$ .

**Предметом** дослідження були механізми випромінювальної та безвипромінювальної релаксації люмінесцентних центрів, механізми впливу на ФЛ фононної та дефектної підсистем, фото- та радіаційно-індуковані ефекти в кристалічних і скляних матрицях та оптичні властивості новостворених халькогенідних монокристалів та склоподібних систем.

**Методи дослідження.** Структурний аналіз зразків проводився методом дифракції рентгенівських променів. Морфологічні дослідження зразків проводилися за допомогою оптичної та скануючої електронної мікроскопії. Компонентний склад та гомогенність сплавів досліджувалися за допомогою енергодисперсійного аналізу (англ. EDS). Діагностика оптичних властивостей халькогенідних монокристалів та склоподібних систем здійснювалася методами КРС спектроскопії, ФЛ, оптичного поглинання, оптичної спектрофотометрії та методом характеристизації їх нелінійних параметрів. Електронна структура халькогенідних напівпровідників досліджувалася методами рентгенівської фотоелектронної (РФС) та емісійної спектроскопії. Як джерело  $\gamma$ -опромінення кристалів і стекол було використано еталонний зразок  $^{60}\text{Co}$ , для якого характерна середня енергія  $\gamma$ -квантів  $\sim 1,25$  МеВ. Дослідження радіаційно-індукованих дефектів та утворення кластерів здійснювалося за допомогою спектроскопії електронного парамагнітного резонансу (ЕПР) та методом характеристизації магнітної сприйнятливості. Експериментальні отримані результати досліджень описувалися класичними теоретичними залежностями.

**Наукова новизна** отриманих результатів полягає в тому, що **вперше:**

1. Досліджено кристалічну та електронну структуру монокристалів  $(\text{Ga}_{55}\text{In}_{45})_2\text{S}_{300}$ ,  $(\text{Ga}_{54,59}\text{In}_{44,66}\text{Er}_{0,75})_2\text{S}_{300}$ ,  $(\text{Ga}_{70}\text{La}_{30})_2\text{S}_{300}$  та  $(\text{Ga}_{69,75}\text{La}_{29,75}\text{Er}_{0,5})_2\text{S}_{300}$ .

Розраховано енергію зв'язку основних електронних станів для елементів (Ga, In, La, S) в неопромінених і  $\text{Ag}^+$  - опромінених монокристалах. Встановлено, що легування ербієм та опромінення  $\text{Ag}^+$ -іонами не змінює розподіл енергії електронних станів у валентній зоні монокристалів.

2. Показано, що в складних халькогенідних стеклах керовані зміни структурних (середні міжатомні відстані) та оптичних (енергія забороненої зони) параметрів досягається поступовою заміною халькогену S на Se в аніонній підрешітці матриці. Встановлено структурні одиниці та нелінійну залежність оптичних параметрів стекол від вмісту халькогенідної компоненти, показано, що останнє обумовлено формуванням змішаних структурних одиниць та трансформацією склоутворюючої матриці.

3. Виявлено, що при збільшенні температури халькогенідних стекол, які леговані ербієм, зростає вплив фононної підсистеми матриць на інтенсивність ФЛ, внаслідок чого збільшується ймовірність енергетичного обміну між різними станами, що обумовлює зміну концентрації іонів ербію в різних збуджених станах. Показано, що інтенсивні смуги випромінювання в халькогенідних стеклах легованих ербієм зумовлені переходами в f-оболонці іонів  $\text{Er}^{3+}$ , які можуть займати різні позиції, як рівномірно розподілятися по склоутворюючій матриці у вигляді окремих іонів, так і брати участь в утворенні кластерів.

4. Продемонстровано, що двопроменеве лазерне збудження в халькогенідних кристалах і стеклах обумовлює виникнення нелінійно-оптичних ефектів. Встановлено, що в склоподібних сплавах системи  $\text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{La}_2\text{S}_3 - \text{Er}_2\text{S}_3$  завдяки створенню просторової нецентросиметричності заряду при когерентному двопроменовому опроміненні, виникають високі значення генерації другої гармоніки (ГДГ). Встановлено, що фотоіндукований п'єзооптичний ефект в монокристалі  $(\text{Ga}_{54,59}\text{In}_{44,66}\text{Er}_{0,75})_2\text{S}_{300}$  виникає при одночасній дії  $\gamma$ -променів і двопроменового лазерного збудження.

5. Показано, що концентрація радіаційно-індукованих дефектів в халькогенідних стеклах зі збільшенням дози  $\gamma$ -опромінення зростає. На

основі моделі енергетичних рівнів в іонах  $\text{Er}^{3+}$ , встановлено механізм випромінювання та природу  $\gamma$ -індукованих дефектів, які обумовлюють зміну механізму випромінювання в халькогенідних стеклах. Продемонстровано, що  $\gamma$ -опромінені монокристали виявляють вищу радіаційну стійкість у порівнянні з  $\gamma$ -опроміненими стеклами.

6. Виявлено, що збільшенні концентрації ербію в  $\gamma$ -опромінених склоподібних сплавах  $\text{Er}_2\text{S}_3\text{--Ag}_{0,05}\text{Ga}_{0,05}\text{Ge}_{0,95}\text{S}_2$  призводить до збільшення кількості кластерів, що впливає на обмін енергією між іонами  $\text{Er}^{3+}$  і, відповідно, на інтенсивність ФЛ. Модель «двох позицій» іонів ербію (кластерна та атомна) в халькогенідній матриці корелює із результатами досліджень її статичної намагніченості, які свідчать, що магнітні властивості ербію визначаються парамагнітною та феромагнітною підсистемами.

### **Практичне значення одержаних результатів.**

1. Продемонстровано, що поступова заміна халькогену S на Se у склоподібних сплавах приводить до варіації основних структурних параметрів матриці, внаслідок чого можна плавно керувати значенням коефіцієнту поглинання та енергією забороненої зони сплавів. Показано, що концентраційні зміни в аніонній підрешітці стекол обумовлюють механізм впливу на прозорість та ширину забороненої зони халькогенідних склоподібних напівпровідників.

2. У сульфідних стеклах та монокристалах зафіксовані інтенсивні смуги антистоксової ФЛ, у виникненні яких важливу роль відіграють процеси кросрелаксації між сусідніми іонами ербію. Практична значимість цих ефектів полягає у перетворенні інфрачервоного сигналу у видиме світло, що відкриває перспективи для їх застосування у цивільній та військовій техніці, зокрема у приладах нічного бачення, високоточних ІЧ далекомірах, лазерній техніці тощо.

3. Встановлено залежність інтегральної інтенсивності ФЛ від температури для халькогенідних стекол і монокристалів у видимому та ближньому ІЧ діапазонах. Встановлена залежність інтенсивності ФЛ від

зміни температури зразків свідчить про можливість застосування халькогенідів легованих ербієм в певному температурному інтервалі, як безконтактних оптичних термосенсорів.

4. Показано, що фотоіндукований п'єзооптичний ефект та генерація високих гармонік у монокристалі  $(\text{Ga}_{54,59}\text{In}_{44,66}\text{Er}_{0,75})_2\text{S}_{300}$  є чутливими до  $\gamma$ -опромінення. Зміни нелінійно- та п'єзооптичних коефіцієнтів під дією  $\gamma$ -опромінення є основою для створення нелінійно- та п'єзооптичних пристроїв для їх реєстрації.

5. Продемонстрована можливість використання низькотемпературного відпалу для «заліковування» радіаційно-індукованих дефектів у халькогенідних стеклах. Зменшення  $\gamma$ -індукованих дефектів внаслідок низькотемпературних (до 130 °C) відпалів створює можливість контролю та впливу на дефектну підсистему халькогенідних напівпровідників у приладах, які працюють в умовах радіаційного опромінення.

#### **Особистий внесок здобувача.**

Основні наукові результати та висновки, які представляють зміст дисертації, отримано та сформульовано здобувачем особисто. В працях [Д1-Д34] подано особистий внесок дисертанта, що полягає у наступному:

У статтях [1], [3], [4], [6], [8], [12], [15], [16], [21], [25], [31] дисертантом особисто встановлено завдання, проведені експериментальні дослідження спектрів ФЛ та проаналізовано виникнення смуг випромінювання іонами  $\text{Er}^{3+}$ . У працях [23] та [24] на основі інтегрального перетворення Фур'є та кривих інтенсивності розсіювання рентгенівського випромінювання, здобувач особисто розрахував основні структурні параметри сплавів. У статтях [2], [5], [7], [15], [20], [26], [28] та [30] автор особисто проводив дослідження спектрів оптичного поглинання та проаналізував вплив компонентного складу на оптичні властивості халькогенідів. У роботах [14], [17], [20], [21] здобувач проаналізував особливості нелінійно-оптичних властивостей халькогенідів. Спільно із співавторами дисертант у працях [5] та [13] дослідив спектри КРС, ЕПР, магнітну сприйнятливність [8], [22],



електронну і кристалічну структуру напівпровідників [7], [9], [10], [12], [16], [18], [27] та її вплив на спектрально-оптичні та випромінювальні властивості напівпровідників. На основі аналізу впливу температури,  $\gamma$ -опромінення на ФЛ монокристалів і стекол у статтях [6], [8], [11], [12], [14], [17], [19], [29], автором створено моделі та розкрито механізми виникнення збуджених станів в іонах  $\text{Er}^{3+}$ , що зумовлюють випромінювальну / безвипромінювальну релаксацію. В роботах [8] та [22] вимірювання спектрів ЕПР проводилися С. В. Красновидом, а їх інтерпретація автором спільно з А. А. Кончицем та Б. Д. Шаніною.

В монографіях [32] та [33] дисертант описав проведені ним дослідження фізичних властивостей кристалічних фаз у халькогенідних системах, у розділі монографії [34] систематизовано механізми виникнення ФЛ у легованих ербієм монокристалах та стеклах.

#### **Апробація результатів дисертації.**

Основні результати досліджень представлено на семінарах кафедри експериментальної фізики та інформаційно-вимірювальних технологій Східноєвропейського національного університету імені Лесі Українки, вітчизняних та міжнародних наукових конференціях: V Международная конференция «Аморфные и микрокристаллические полупроводники» (19-21 июня 2006, Санкт-Петербург, Россия); IV Міжнародна наукова конференція «Фізика неупорядкованих систем», присвячена 75-річчю від дня народження Ярослава Дутчака (14-16 жовтня 2008, Львів, Україна); XII Міжнародна конференція з фізики і технології тонких плівок МКФТТП-XII (18-23 травня 2009, Івано-Франківськ, Україна); 15th Semiconduction and Insulating Materials Conference (15-19 June, 2009, Vilnius, Lithuania); V Українська наукова конференція з фізики напівпровідників УНКФН-5 (9-15 жовтня 2011, Ужгород, Україна); 10-а Міжнародна конференція «Фізичні явища в твердих тілах» (6-9 грудня 2011, Харків, Україна); VI Міжнародна наукова конференція «Релаксаційні, нелінійні й акустооптичні процеси та матеріали» РНАОПМ (25-29 травня 2012 р., 8-12 червня 2014, 30 травня - 3 червня

2015 р., 1-4 червня 2016 р., 1-5 червня 2018, Луцьк – Шацькі Озера, Україна); II Всеукраїнська науково-практична конференція молодих вчених та студентів «Фізика та хімія твердого тіла: стан, досягнення і перспективи» (25-26 жовтня 2012, Луцьк, Україна); V науково-практична конференція «Електроніка та інформаційні технології» Еліт (29 серпня - 1 вересня 2013, Львів – Чинадієво-Мукачево, Україна); I Міжнародна наукова конференція «Актуальні проблеми фундаментальних наук» (30 травня - 3 червня 2015, 1-5 червня 2017, Луцьк – Шацькі Озера, Україна); IX International Conference «Topical Problems of Semiconductor Physics» (May 16-20, 2016, Truskavets, Ukraine); 5<sup>th</sup> International Conference on Oxide Materials for Electronic Engineering – fabrication, properties and applications (May 29 - June 2 2017, Lviv, Ukraine); XVII Міжнародна Фреїківська конференція з фізики і технології тонких плівок та наносистем (20-25 травня 2019, Івано-Франківськ, Україна).

**Публікації.** Результати дисертації опубліковано в 57 наукових працях: 22 статті у наукових журналах, які індексовано в наукометричних базах даних Scopus та Web of Science Core Collection, 9 статей – у наукових фахових періодичних виданнях України, 2 колективні монографії українською мовою, 1 розділ монографії англійською мовою та 19 тез конференцій; за результатами досліджень отримано 4 патенти на корисну модель.

### **Структура та обсяг дисертації.**

Дисертація складається зі вступу, переліку умовних скорочень, п'яти розділів, загальних висновків, списку використаних джерел (352 позиції) та додатків. Загальний обсяг праці становить 325 сторінок, з них 288 сторінок основного тексту, що включає 161 рисунок та 22 таблиці.

## **РОЗДІЛ 1. ТЕОРЕТИЧНІ АСПЕКТИ ОПИСУ СТРУКТУРИ, ВИПРОМІНЮВАННЯ ТА МЕТОДІВ ДОСЛІДЖЕННЯ НАПІВПРОВІДНИКІВ ЛЕГОВАНИХ РІДКІСНОЗЕМЕЛЬНИМИ МЕТАЛАМИ**

### **1.1. Загальна характеристика халькогенідних напівпровідників**

Назва халькогенід походить від грецького слова «chalcos», що означає руда та «gen» – походження. До халькогенідів відносять елементи шостої групи періодичної таблиці: сірка (S), селен (Se), телур (Te). Вони існують в природі у вигляді мінералів та можуть бути синтезовані в наукових лабораторіях. Найбільш відомий халькогенідний мінерал  $\text{FeS}_2$  – пірит, сульфід заліза, рідше зустрічається в природних умовах  $\text{AuTe}_2$  – калаверит, дителурид золота.

В лабораторіях халькогенідні напівпровідники утворюють додаванням до халькогенідів таких елементів, як Ge, Ga, As, In, Zn, La, Sb Si та ін. Вони характеризуються низькою енергією фононів і, як правило, є прозорими у видимому та інфрачервоному спектральних діапазонах. Халькогенідні кристали та стекла можуть бути леговані рідкісноземельними металами (РЗМ): Er, Nd, Pr, Eu, Yb, тощо. Оптичне волокно виготовлене із халькогенідного скла пропускає світло в ІЧ діапазоні спектру, тому його застосовують в медицині, військовій техніці, космічній галузі та телекомунікаціях.

Бінарні халькогенідні стекла (наприклад  $\text{GeS}_2$ ,  $\text{GeSe}_2$ ,  $\text{As}_2\text{S}_3$  та  $\text{As}_2\text{Te}_3$ ) є найбільш стабільними і згідно структурної моделі вважаються подібними до аморфного  $\text{SiO}_2$ . В склоутворюючу матрицю бінарних стекол можна вбудувати велику різноманітність атомів, отримавши при цьому широкий композиційний діапазон сполук. Крім того, халькогеніди деяких елементів не є добрими склоутворювачами (наприклад сульфід галію), але легко зв'язуються із сульфідами германію, натрію або лантану, утворюючи стекла. Модифікований домішками важких металів дисульфід германію можна

отримати у склоподібному стані лише за технологією швидкого гартування (описано в розділі 2). Характерні властивості халькогенідних матеріалів описав С. Р. Еліот [19] і класифікував їх за типом атомів, з якими вони зв'язуються, утворюючи при цьому аморфні системи. У таблиці 1.1 халькогеніди згруповано згідно з компонентним складом.

Таблиця 1.1

## Групи аморфних халькогенідних систем [19]

Група	Приклади халькогенідів
Чисті халькогеніди	S, Se, Te, $S_xSe_{1-x}$
Халькогеніди з елементами п'ятої групи періодичної системи	(V-VI) $As_2S_3$ , $P_2Se$
Тетрагональні халькогеніди	(IV-VI) $SiSe_2$ , $GeS_2$ (III-VI) $B_2S_3$ , $In_xSe_{1-x}$
Металічні халькогеніди	$MoS_3$ , $WS_3$ , $Ag_2S-GeS_2$
Халькогалогеніди	As-Se-I, Ge-S-Br, Te-Cl

Прикладом відомого бінарного халькогеніду є трисульфід миш'яку, який переважно існує у скляній фазі. Навпаки, сполуки на основі більш важких халькогенідів, наприклад, на основі телуру, легко кристалізуються, тому їх важко отримати в склоподібному стані без кристалічних включень.

Для застосування кристалічних та склоподібних халькогенідів у ролі активних / пасивних середовищ у лазерній техніці, оптичних підсилювачах, оптоволокні і т.п., необхідна висока їх чистота, а також низькі енергетичні втрати в широкому спектральному діапазоні. З огляду на вказані вимоги щодо оптичних властивостей халькогенідних напівпровідників, встановлено, що в матеріалах легованих РЗМ виникають домішкові смуги поглинання, які пов'язують з гідроксильною групою ОН<sup>-</sup>. Остання виникає в склоутворюючій матриці з водяної пари внаслідок існування неконтрольованих домішок у вихідних хімічних елементах та недосконалості технології синтезу сплаву.

Наявність гідроксильної групи призводить до утворення зв'язків із іонами основної речовини, що негативно впливає на радіаційні властивості кристалу / скла. У таблиці 1.2 подано перелік максимумів смуг поглинання, які призводять до енергетичних втрат при проходженні через них випромінювання та відповідні їм структурні групи.

Таблиця 1.2

Домішкові смуги поглинання у халькогенідних напівпровідниках [20]

Тип напівпровідника за основною компонентою	Довжина хвилі (мкм)	Структурна група
Сульфідні	4,03	S-H
	3,69	
	3,11	
	2,54	
	2,05	
	2,91	SO-H
	2,29	
	1,92	
	1,44	
	6,32	H <sub>2</sub> O
	2,77	
	2,78	OH
	2,84	
Селенідні	3,53	Se-H
	4,12	
	4,57	
	2,92	SeO-H
	4,57	Se-H
	4,92	Ge-H

Германієві	7,8	Ge-O
	12,5	
	20	
Арсенідні	10,8	AsO-H
	5,48	

Отже, надзвичайно важливим завданням є очищення вихідних компонентів, які використовуються для синтезу та дотримання всіх технологічних процесів при плавленні халькогенідних склоподібних сплавів та вирощуванні монокристалів. В розділі 2 подано технологію отримання халькогенідних кристалів та стекол, а також вказано чистоту вихідних хімічних елементів.

## 1.2. Оптичні властивості халькогенідних стекол та монокристалів

Найпоширенішими халькогенідними стеклами, які інтенсивно досліджуються науковцями для застосування в оптоелектроніці є сплави на основі дисульфиду/диселеніду германію, арсеніду сульфур, селену та телуру. Дослідження їх спектрально-оптичних властивостей у видимому та ІЧ діапазонах є важливим науковим напрямком, оскільки дозволяє отримати інформацію щодо ширини забороненої зони, енергії активації дефектних центрів, пов'язаних із домішковими атомами та власними дефектами склоутворюючої матриці, а також наявності різного роду включень і неоднорідностей.

В області краю власного поглинання для некристалічних твердих тіл встановлено, що залежність коефіцієнта поглинання від енергії фотонів є експоненційною. Зауважимо, що вперше це експериментально виявив Ф. Урбах для кристалу AgBr, тому таку функціональну залежність названо «правилом Урбаха», яку він записав у вигляді формули [21, 22]:

$$\alpha(h\nu, T) = \alpha_0 \exp\left[\frac{\sigma(h\nu - E_0)}{kT}\right] = \alpha_0 \exp\left[\frac{h\nu - E_0}{E_U(T)}\right] \quad (1.1)$$

де:  $\sigma$  – параметр, що характеризує нахил краю поглинання,  $\alpha_0$ ,  $E_0$  – точка конвергенції урбахівського пучка;  $E_U^{-1} = \frac{\Delta(\ln(\alpha))}{\Delta(h\nu)}$ .

Експоненційне зростання коефіцієнта поглинання поблизу краю оптичного поглинання обумовлено переходами між хвостами густини електронних станів, що залежить від різного типу неупорядкованостей [23-25]. Правило Урбаха є універсальним, оскільки проявляється при дослідженні багатьох фізичних систем, які відрізняються структурною неупорядкованістю, агрегатним станом, кристалічною решіткою та іншими фізичними властивостями [26-30].

У некристалічних твердих тілах, в порівнянні з кристалами, спостерігається збільшення ширини краю поглинання та незалежність нахилу краю поглинання від температури. У рамках теорії Доу-Редфілда [31] ці особливості пояснюються наслідком більш сильного розширення краю поглинання (розширення відповідає меншому нахилу краю поглинання) в неупорядкованих матеріалах за рахунок додаткових мікроелектричних полів, що виникають не тільки від поздовжніх оптичних фононів (англ. LO – Longitudinal Optical phonons) і заряджених домішок (як у кристалах), але також від неупорядкованості структури матеріалу (зміна густини, відсутність далекого порядку, заряджені дефекти, тощо). В неупорядкованих матеріалах напруженість мікроелектричних полів, пов'язаних із LO-фононами при низькій температурі набагато менша за напруженість полів через структурні недосконалості. Вони практично не залежать від температури, тому є основним фактором, що визначає нахил краю оптичного поглинання при низьких температурах [32]. Зі збільшенням температури інтенсивність фононного поля істотно зростає, а їх внесок у розширення краю поглинання збільшується. У цьому випадку відносний внесок структурної неупорядкованості в індукцію мікроелектричних полів є менший.

Дослідження температурної залежності краю оптичного поглинання для склоподібного  $\text{SiO}_2$  (кварцового скла) було проведено в роботі [32], в

якій показано, що в інтервалі  $T = 100\text{--}800\text{ K}$ , подібно до кристалічного кварцу, коефіцієнт поглинання від енергії фотонів описуються формулою (1.1) з параметрами  $E_0 = 8,7\text{ eV}$ ,  $\alpha_0 = 3,17 \cdot 10^5\text{ см}^{-1}$  (рис. 1.1).

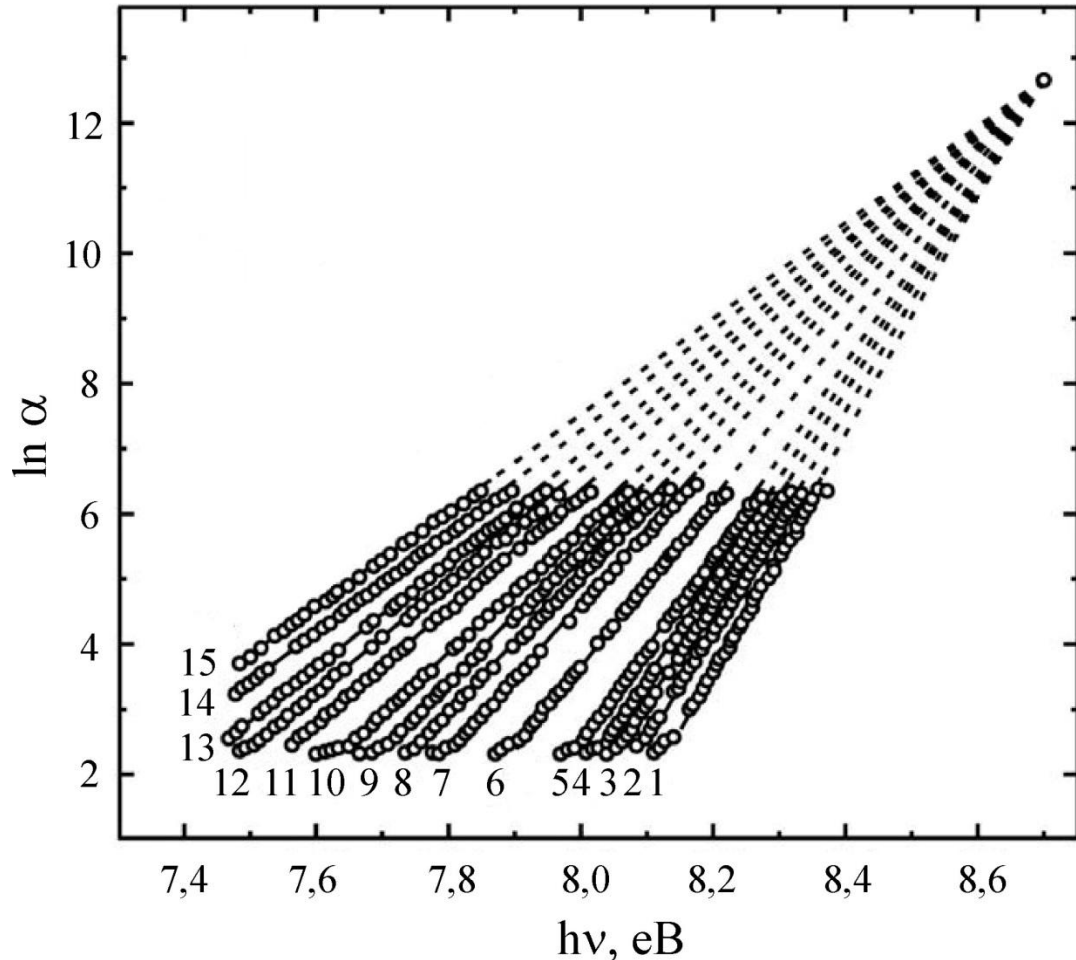


Рис. 1.1. Спектральні залежності логарифма коефіцієнта поглинання для склоподібного  $\text{SiO}_2$  (кварцового скла) за різних температур [22]: 113 К – 1, 173 К – 2, 218 К – 3, 293 К – 4, 359 К – 5, 428 К – 6, 488 К – 7, 533 К – 8, 558 К – 9, 558 К – 10, 643 К – 11, 673 К – 12, 703 К – 13, 738 К – 14, 768 К – 15.

Нижчі значення параметру  $E_0$  в склоподібному кварці по відношенню до кристалічного свідчить про структурне розпорядкування, внаслідок додаткової локалізації екситонів та сильнішої електрон-фононній взаємодії в аморфних сплавах.



Особливістю краю оптичного поглинання в кварцовому склі порівняно з іншими неупорядкованими матеріалами (наприклад, халькогенідними стеклами) є чутливість ширини краю поглинання до температурних змін при низьких температурах. Очевидно, це пов'язано з тим, що в кварцовому склі додаткова локалізація екситонів, яка обумовлена структурною неупорядкованістю, порівняно з локалізацією, спричиненою сильною електрон-фононою взаємодією, значно менше виражена, ніж в інших неупорядкованих системах.

Відомо, що характеристична енергія Урбаха  $E_U$  (1.1) визначає ступінь розмитості краю поглинання внаслідок неупорядкованості, яка обумовлена структурними особливостями, а також зовнішніми чинниками. У роботі [33] показано, що  $E_U$  визначається не лише температурно-залежною компонентою, але й структурним розупорядкуванням:

$$E_U(T, X) = K(\langle u^2 \rangle_T + \langle u^2 \rangle_X) \quad (1.2)$$

де:  $K$  – константа,  $\langle u^2 \rangle_T$  і  $\langle u^2 \rangle_X$  – середньоквадратичні відхилення (зміщення) атомів від рівноважних положень внаслідок температурного та структурного (топологічного) розупорядкування, відповідно.

Згідно із [33], температурно-залежна і структурна компоненти, що визначають  $E_U$ , є незалежними, рівнозначними та адитивними. Температурно-залежне розупорядкування виникає завдяки тепловим коливанням атомів і структурним елементам, внаслідок чого край поглинання через електрон-фононну взаємодію розмивається. Природа структурного розупорядкування може бути внутрішньою (структурні дефекти, наприклад, вакансії [34], дислокації [35]) та індукованою (завдяки дії зовнішніх факторів: нестехіометрія, обумовлена зміною температури [36], легування [37], іонна імплантація [38], гідрування [33], тощо).

Структурне розупорядкування у склоподібних напівпровідниках можна представити у вигляді суми двох доданків – статичного структурного та динамічного структурного розупорядкування [39]. У цьому випадку характеристичну енергію Урбаха  $E_U$  можна записати у вигляді:

$$E_U = (E_U)_T + (E_U)_X = (E_U)_T + (E_U)_{X,\text{стат}} + (E_U)_{X,\text{дин}} \quad (1.3)$$

Зауважимо, що температурно-незалежна статична структурна складова розупорядкування  $(E_U)_{X,\text{стат}}$  є результатом відсутності далекого порядку (наявний лише ближній порядок у розташуванні атомів). Водночас, температурно-залежний динамічний структурний доданок розупорядкування  $(E_U)_{X,\text{дин}}$  виникає внаслідок відсутності середнього порядку.

Дослідження краю оптичного поглинання склоподібного  $\text{As}_2\text{S}_3$  виявили два типові інтервали температур:

- інтервал паралельного «червоного» зсуву краю оптичного поглинання в межах  $80 \text{ K} \leq T < 300 \text{ K}$ ;
- енергія Урбаха  $E_U$  залежить від температури при  $T > 300 \text{ K}$  (рис. 1.2).

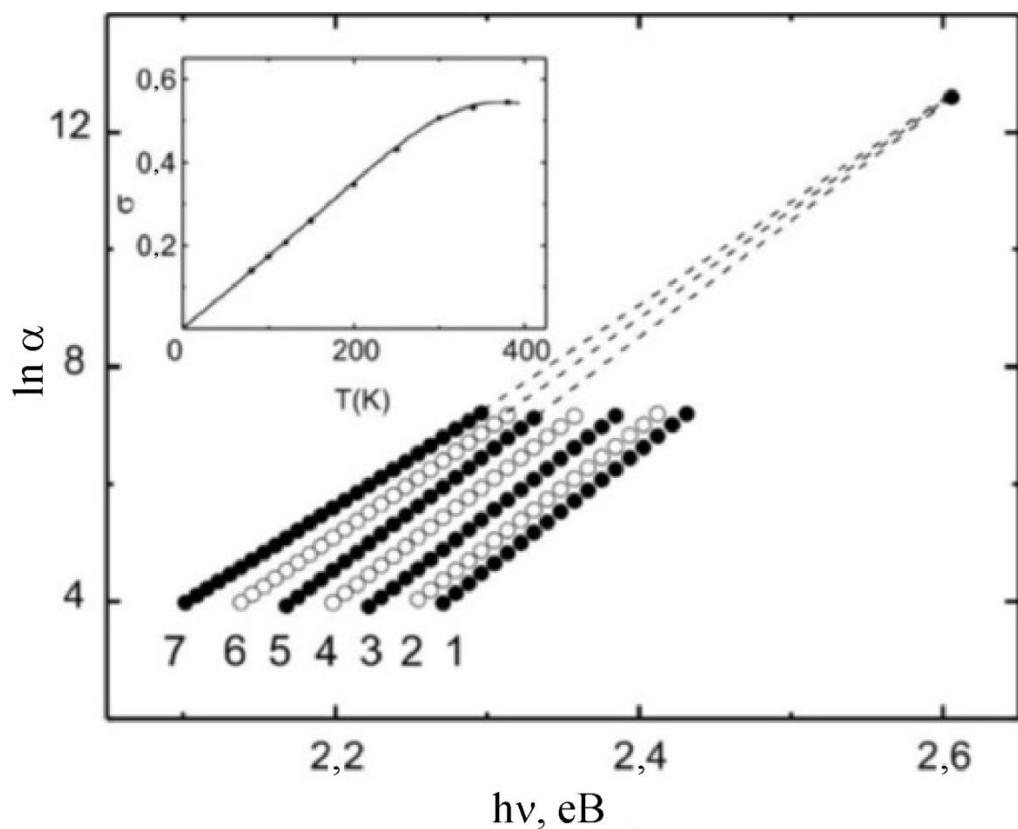


Рис. 1.2. Спектральні залежності логарифму коефіцієнта поглинання [22] для скла  $\text{As}_2\text{S}_3$  за різних температур:

80 K – 1, 150 K – 2, 200 K – 3, 250 K – 4, 300 K – 5, 340 K – 6, 380 K – 7.

М. Краньчец, І. П. Студеняк та М. В. Курик, Д.І. Блецкан та ін [22, 40] пов'язують паралельний зсув краю оптичного поглинання в халькогенідах і температурну інваріантність енергії Урбаха  $E_U$  з відсутністю середнього порядку в атомному розподілі для окремого температурного діапазону. Із поступовим підвищенням температури встановлюється середній порядок (визначається типом зв'язку та орієнтацію основних структурних одиниць) в атомному розподілі структури скла [22], внаслідок чого зменшується вклад  $(E_U)_{\text{х, дин.}}$  (рис. 1.3).

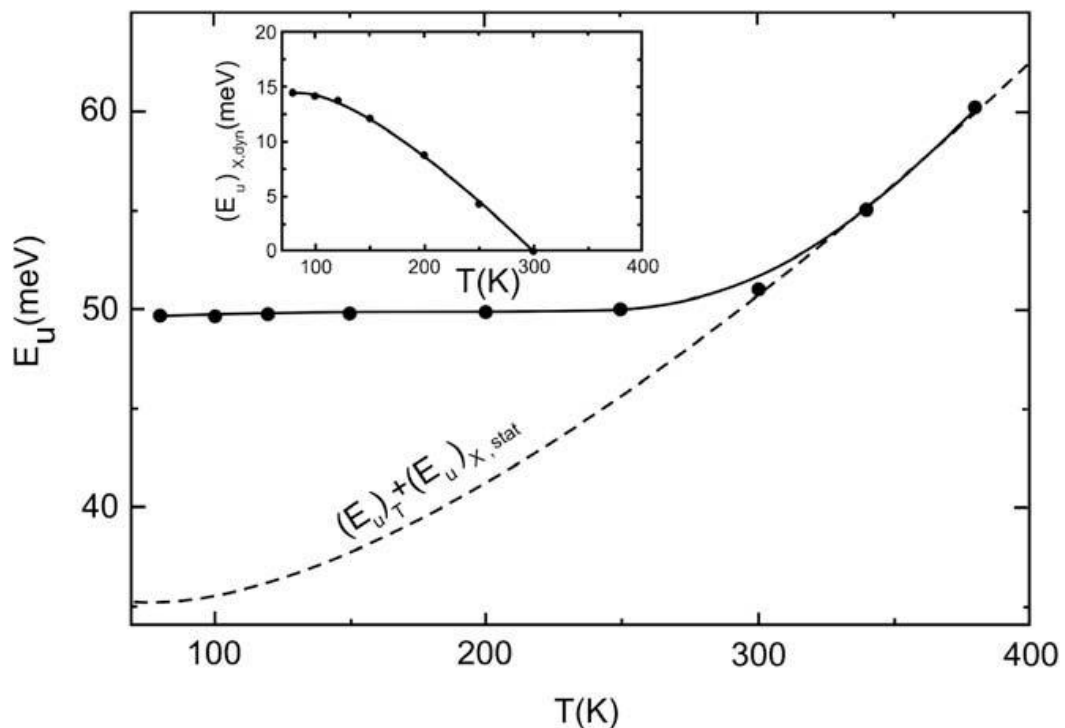


Рис. 1.3. Температурні залежності енергії Урбаха  $E_U$  для скла  $\text{As}_2\text{S}_3$  [22].

На вставці зображено залежність  $(E_U)_{\text{х, дин}}$  від температури.

Зменшення величини  $(E_U)_{\text{х, дин}}$  із одночасним зростанням температурно-залежної компоненти  $(E_U)_T$  і при сталому значенні  $(E_U)_{\text{х, стат}}$  призводить до незалежності енергії Урбаха  $E_U$  від температури (згідно з формулою (1.3)) і паралельному «червоному» зсуву краю оптичного поглинання. При  $T \geq 300$  К  $(E_U)_{\text{х, дин}} = 0$ , а приріст енергії Урбаха  $E_U$  визначається за рахунок збільшення температурно-залежної компоненти  $(E_U)_T$ .

Отже, застосовуючи формалізм розділення внесків статичного та динамічного структурного розупорядкування, розглянуто основні особливості правила Урбаха в спектрах поглинання некристалічних твердих тіл, а також вплив процесів, що призводять до розу порядкування та структурної недосконалості, на край оптичного поглинання. Для некристалічних матеріалів, в яких край поглинання описано правилом Урбаха у всьому досліджуваному діапазоні температур, існує середній порядок аж до температури склування  $T_g$ . Якщо край оптичного поглинання не підпорядковується правилу Урбаха, то це є свідченням наявності лише ближнього порядку в структурному впорядкуванні скла.

В халькогенідних стеклах впливати на оптичні властивості можна змінюючи в широких межах (обмежено областю склоутворення) склад зразків. Значних змін зазнає край оптичного поглинання в сплавах, в яких формується неперервний ряд твердих розчинів при заміщенні одного халькогена іншим. До прикладу, розглянемо сульфідні стекла на основі Ge та

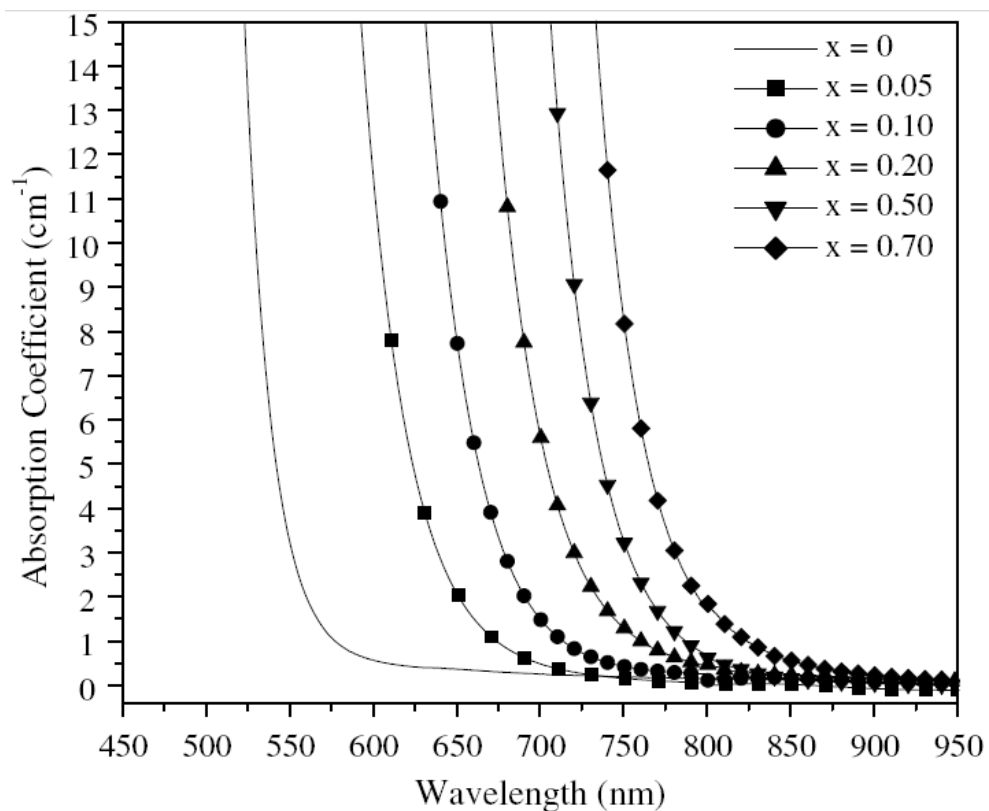


Рис. 1.4. Спектри поглинання стекел системи  $\text{Ge}_{0.23}\text{Sb}_{0.07}\text{S}_{0.77-x}\text{Se}_x$  [41].

Sb, в яких відбувається заміна S на Se [41]. В діапазоні 500 – 950 нм Л. Петіт, Н. Карлі та інші дослідили спектри оптичного поглинання стекол системи  $\text{Ge}_{0,23}\text{Sb}_{0,07}\text{S}_{0,77-x}\text{Se}_x$  ( $0 \leq x \leq 0,70$ ) (рис. 1.4). З рисунка видно, що в сульфідному сплаві при коефіцієнті поглинання  $10 \text{ см}^{-1}$  довжина хвилі становить близько 525 нм (2,36 еВ), а в зразку з максимальним вмістом Se ( $x = 0,70$ ) – 750 нм (1,65 еВ) при такому ж значенні оптичного параметру. Додавання Se приводить до значного «червоного» зміщення краю поглинання (близько 0,71 еВ), що може використовуватись для виготовлення середовищ із заданими оптичними властивостями. Для порівняння, заміна в катіонній підрешітці ( $\text{Ge} \rightarrow \text{Ga}$ ) цієї ж склоутворюючої матриці не приводить до значних зміщень краю оптичного поглинання (рис. 1.5.) [42]. Зокрема, в зразку  $\text{Ge}_{0,18}\text{Ga}_{0,05}\text{Sb}_{0,07}\text{S}_{0,70}$  край оптичного поглинання відповідає довжині хвилі 571 нм (2,17 еВ), що на 0,19 еВ менше ніж в сплаві  $\text{Ge}_{0,23}\text{Sb}_{0,07}\text{S}_{0,77}$  (2,36 еВ). Порівняно невеликі зміщення краю поглинання обумовлені

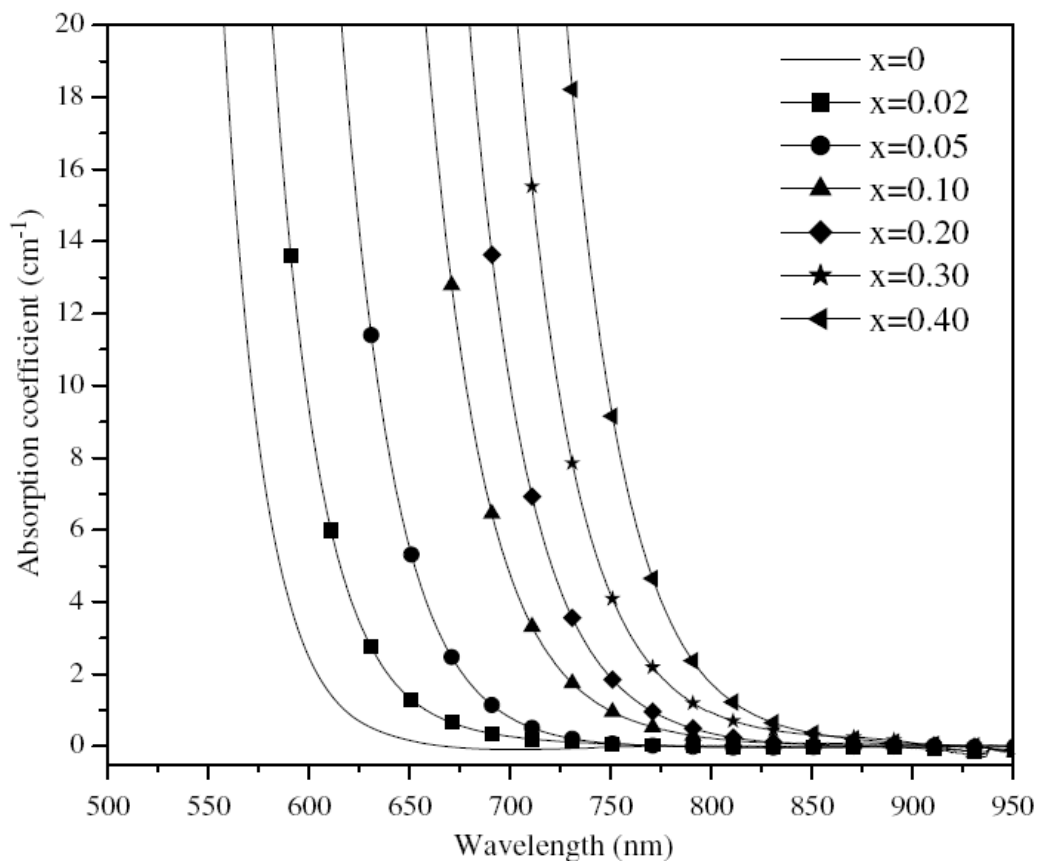


Рис. 1.5. Спектри поглинання стекол системи  $\text{Ge}_{0,18}\text{Ga}_{0,05}\text{Sb}_{0,07}\text{S}_{0,70-x}\text{Se}_x$  [42].

незначними відмінностями іонних радіусів Ge та Ga, які легко заміщують один одного в катіонній підрешітці склоутворюючої матриці.

Характер краю оптичного поглинання монокристалічних халькогенідних напівпровідників відрізняється від склоподібних сплавів. Розглянемо, до прикладу, монокристал дисульфід германію, в якому рентгеноструктурним аналізом підтверджено орторомбічну структуру зразка [43]. На сколотих шарах кристалу проведено дослідження спектру поглинання при кімнатній температурі та побудовано залежність квадрату коефіцієнта поглинання від енергії фотонів (рис. 1.6). Екстраполяція лінійної частини графіка до перетину з віссю X дозволяє отримати значення енергії забороненої зони ( $E_g=3,25$  eV) для прямих переходів носіїв заряду. Відсутність експоненційної залежності коефіцієнта поглинання на краю

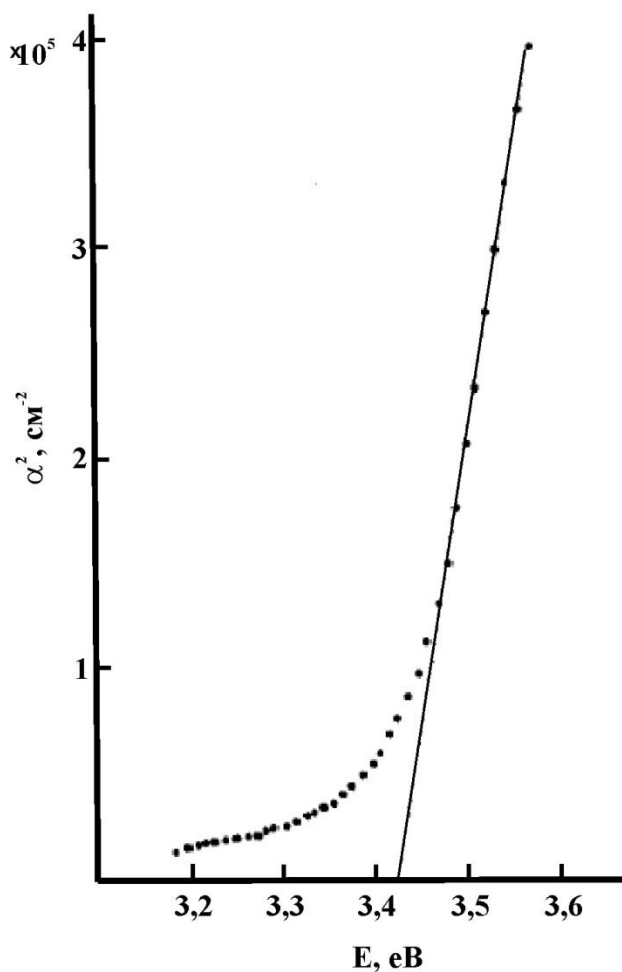


Рис. 1.6. Залежність квадрату коефіцієнта поглинання від енергії фотонів монокристалу  $\text{GeS}_2$  [43].

власного поглинання монокристалу  $\text{GeS}_2$  є свідченням високої впорядкованості структури халькогенідного напівпровідника. Внаслідок значної вартості Ge та складній технології вирощування, кристали на основі дисульфиду германію (на противагу склоподібному) не знайшли широкого застосування в оптичних та електронних пристроях. Винятком можуть слугувати кристали  $\text{GeS}_2$ , леговані іонами  $\text{Li}^+$ , що використовують для виготовлення вискоємкісних твердотільних електролітів [44].

Для застосування складних халькогенідів в сучасних оптоелектронних пристроях необхідно, щоб їхні основні оптичні та технологічні характеристики (прозорість в широкому спектральному діапазоні, високий коефіцієнт заломлення, інтенсивні смуги ФЛ із малою півшириною випромінювання, технологічна простота виготовлення і т.п.) були значно кращими за відповідні аналоги. Такі вимоги до оптичних середовищ призвели до введення у склад халькогенідних стекол та кристалів рідкісноземельних металів. Найбільшого поширення набула практика легування стекол ербієм, які мають широку область склоутворення та знайшли широке застосування в оптоелектроніці. Це обумовлено можливістю варіації складу в широкому концентраційному діапазоні при дослідженні процесів поглинання та випромінювання задля вибору найефективніших із синтезованих зразків.

На рис. 1.7 зображено спектр поглинання склоподібного сплаву на основі дисульфиду германію легованого 2 мол. %  $\text{Er}_2\text{S}_3$ . Оптичні смуги поглинання при 526, 546, 656, 803, 980 та 1510 нм відповідають переходам електронів в іонах  $\text{Er}^{3+}$  із основного стану  $^4\text{I}_{15/2}$  до  $^2\text{H}_{11/2}$ ,  $^4\text{S}_{3/2}$ ,  $^4\text{F}_{9/2}$ ,  $^4\text{I}_{9/2}$ ,  $^4\text{I}_{11/2}$ ,  $^4\text{I}_{13/2}$ , відповідно. Край оптичного поглинання є характеристикою матриці халькогенідів, а енергія фотонів в цій спектральній області відповідає переходам носіїв заряду з валентної зони в зону провідності. Для досліджуваних стекол системи Ga–Ge–S, легованих Er, край оптичного поглинання лежить між 470 та 520 нм (при коефіцієнті поглинання  $\sim 10^2 \text{ см}^{-1}$ )

і залежить від режиму синтезу (рис. 1.8) [45]. Стекла нагрівали до температури 1000, 950, 900 та 850 °С, витримували протягом 2 год, після

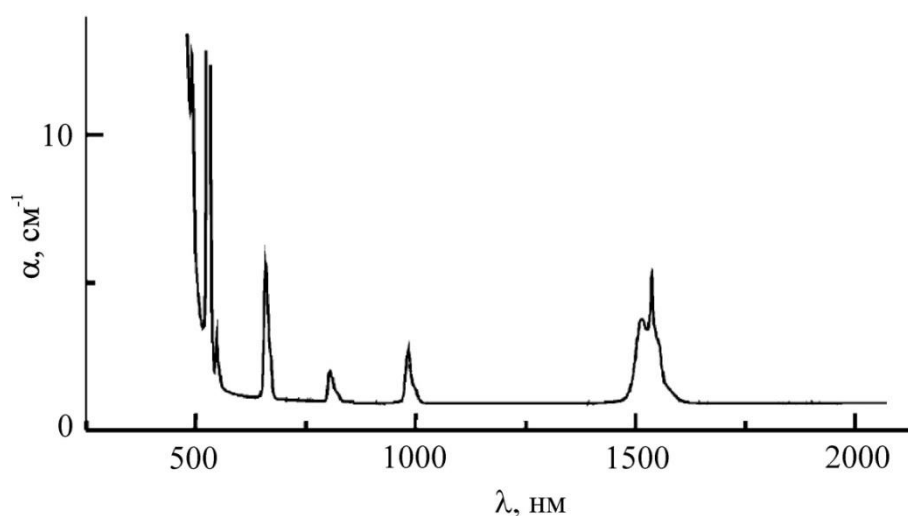


Рис. 1.7. Спектр поглинання склоподібного сплаву  $(100-x) [0,15 \text{ Ga}_2\text{S}_3 - 0,85 \text{ GeS}_2] - (x) \text{ Er}_2\text{S}_3$ , де  $x=2$  мол. % [45].

чого охолоджували на повітрі. Залежність положення краю оптичного поглинання від режиму синтезу визначається концентрацією у скляній матриці гомозв'язків метал-метал [46]. У стеклах  $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{--GeS}_2$  існують гетерозв'язки метал-сірка, а також гомозв'язки метал-метал [47]. Збільшення частки гомозв'язків супроводжується зменшенням енергії забороненої зони ( $E_g$ ) (наприклад,  $E_g$  для  $\text{GeS}_2 \sim 3,5$  еВ, а для  $\text{GeS} \sim 1,6$  еВ). При вищій температурі синтезу збільшується ймовірність виникнення зв'язків метал-метал, після чого швидке охолодження заморожує утворені хімічні дефекти. Крім того, потрійна сполука  $\text{Er}_2\text{S}_3$  з  $\text{Ga}_2\text{S}_3$  нестійка при високих температурах, оскільки вона є перитектичною [48]. Отже, підвищення температури синтезу призводить до зменшення енергії забороненої зони. Зауважимо, що довжини хвиль смуг поглинання, пов'язаних з іонами  $\text{Er}^{3+}$ , не показують жодної залежності від складу скла у всіх досліджених сплавах.

Халькогенідним стеклам характерний, переважно, ковалентний тип



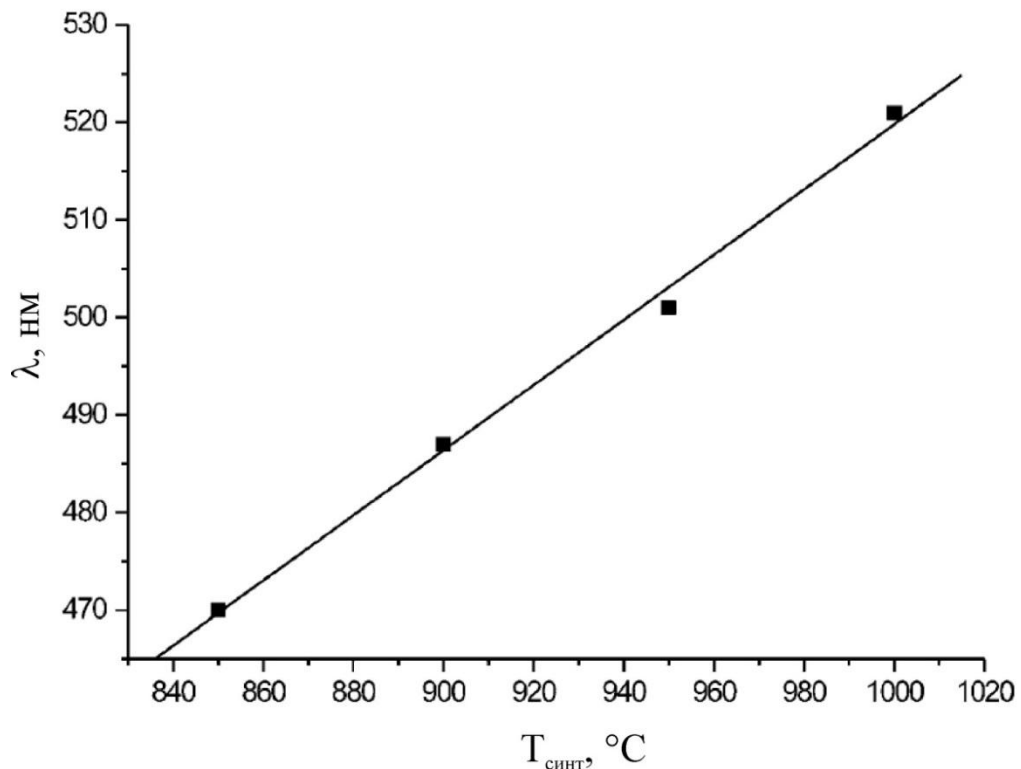


Рис. 1.8. Залежність краю оптичного поглинання скла 98 мол.%  $[0,15 \text{ Ga}_2\text{S}_3 - 0,85 \text{ GeS}_2] - 2 \text{ мол. \% Er}_2\text{S}_3$  від температури синтезу [45].

зв'язку з жорсткою склоутворюючою матрицею, в яку іони РЗМ ввести досить складно. Легування у великих кількостях може призвести до утворення кластерів [49], внаслідок чого відбувається домінування безвипромінюючих релаксацій, а також зменшення часу життя ФЛ. Як правило, концентрація іонів РЗМ, розчинених у халькогенідних стеклах, обмежена кількома тисячними мас. % [50, 51]. Висока їх розчинність важлива не тільки для спектроскопічних досліджень, але і для конструювання оптичних пристроїв, що використовують РЗМ-леговані напівпровідники. Дослідження, проведені авторами робіт [49, 52, 53], також показали, що додавання Ga у халькогенідні стекла може значно підвищити розчинність РЗМ.

На рис. 1.9 [54] зображено спектральні залежності коефіцієнта пропускання стекол систем  $\text{Ge-Ga-S : Pr}$ ,  $\text{Ge-Ga-As-S : Er}$  та  $\text{Ge}_{20}\text{Se}_{80-x}\text{Te}_x$  ( $x = 5, 15$ ). Найширший діапазон пропускання світла і, відповідно, енергія забороненої зони ( $E_g \approx 2,6 \text{ eV}$ ) серед досліджуваних систем виявлено в  $\text{Ge-Ga-}$

S (крива (a)). Як стабілізуючу компоненту додано As. Його введення призводить до незначного зменшення енергії забороненої зони ( $E_g \approx 2,3$  eV). Найбільшого зменшення енергія забороненої зони зазнає при заміні S на Se (криві (b), (c)). Така ж тенденція зберігається при заміні Se на Te в системі Ge–Se, що призводить до зменшення коефіцієнта пропускання та значного зсуву краю поглинання в сторону меншої енергії (криві (c), (d), (e)).

На кривих (a) та (b) зафіксовано вузькі смуги поглинання, які пов'язані з внутрішньоцентровими переходами в іонах  $\text{Pr}^{3+}$  та  $\text{Er}^{3+}$ , відповідно. Дослідження спектрів оптичного поглинання в зразках, які леговані РЗМ важливо проводити не тільки для встановлення енергії забороненої зони, але й ідентифікації максимумів поглинання РЗМ, завдяки яким проводиться аналіз ефективності процесів поглинання та випромінювання в халькогенідних напівпровідниках.

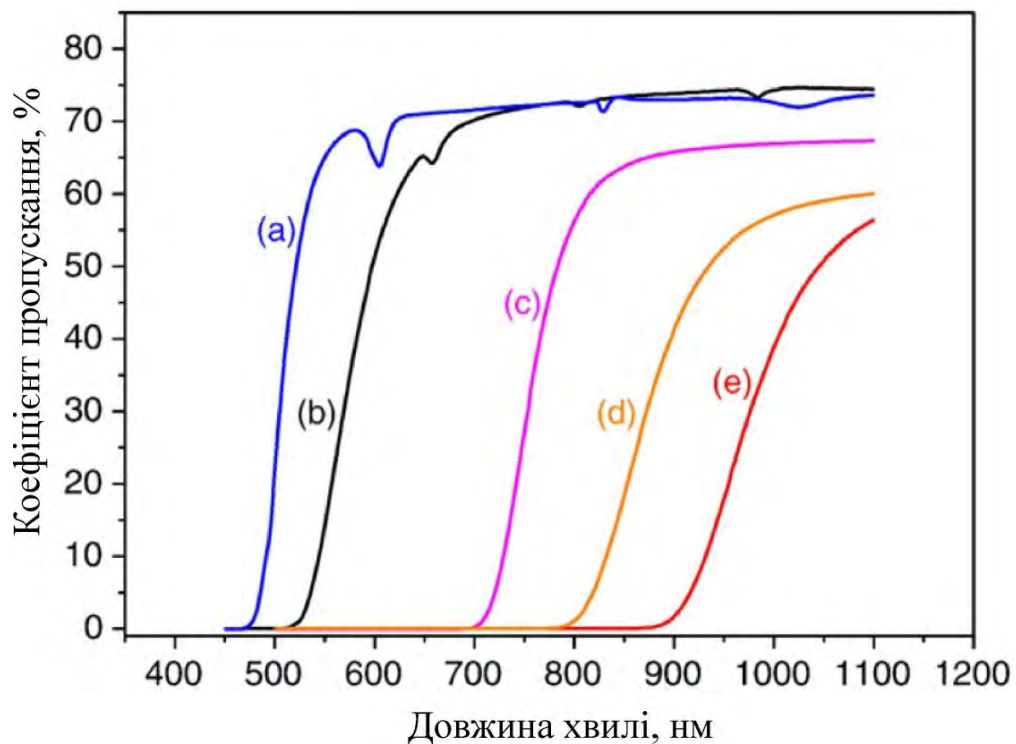


Рис. 1.9. Спектри оптичного пропускання стекол [54]: (a) –  $\text{Ge}_{25}\text{Ga}_{10}\text{S}_{65} : \text{Pr}$ , (b) –  $\text{Ge}_{25}\text{Ga}_5\text{As}_5\text{S}_{65} : \text{Er}$ , (c) –  $\text{Ge}_{20}\text{Se}_{80}$ , (d) –  $\text{Ge}_{20}\text{Se}_{75}\text{Te}_5$ , (e) –  $\text{Ge}_{20}\text{Se}_{65}\text{Te}_{15}$ .

Для застосування стекол в ролі активних і пасивних середовищ у ІЧ-лазерах, лідарах та оптоволоконних системах зв'язку важливо дослідити їх спектри поглинання / пропускання в середньому / далекому ІЧ діапазонах спектру. Аналіз ІЧ-спектрів дозволить виявити рівень прозорості в халькогенідних напівпровідниках у відповідному спектральному інтервалі та наявність контрольованих чи неконтрольованих домішок. На рис. 1.10 зображено спектральні залежності коефіцієнта пропускання стекол  $\text{GeS}_2\text{--Ga}_2\text{S}_3\text{--La}_2\text{S}_3\text{--AgI}$  та  $\text{GeS}_2\text{--Ga}_2\text{S}_3\text{--AgI}$  легованих  $\text{Tm}^{3+}$ . Різке зменшення прозорості скла поблизу 11-12 мкм пов'язане з поглинанням коливаннями груп Ge-S і мало залежить від введення в нього La. Крім того, додавання  $\text{La}_2\text{S}_3$  приводить до зменшення прозорості скла в діапазоні 2,8 - 11 мкм. На рис. 1.10 показані характерні смуги поглинання, які обумовлені існуванням неконтрольованих домішок у склі. Останні пов'язані із такими групами атомів: [S-H], [Ge-H], [S-O, Ge-O] та [Si-O], що відповідають довжинам хвиль

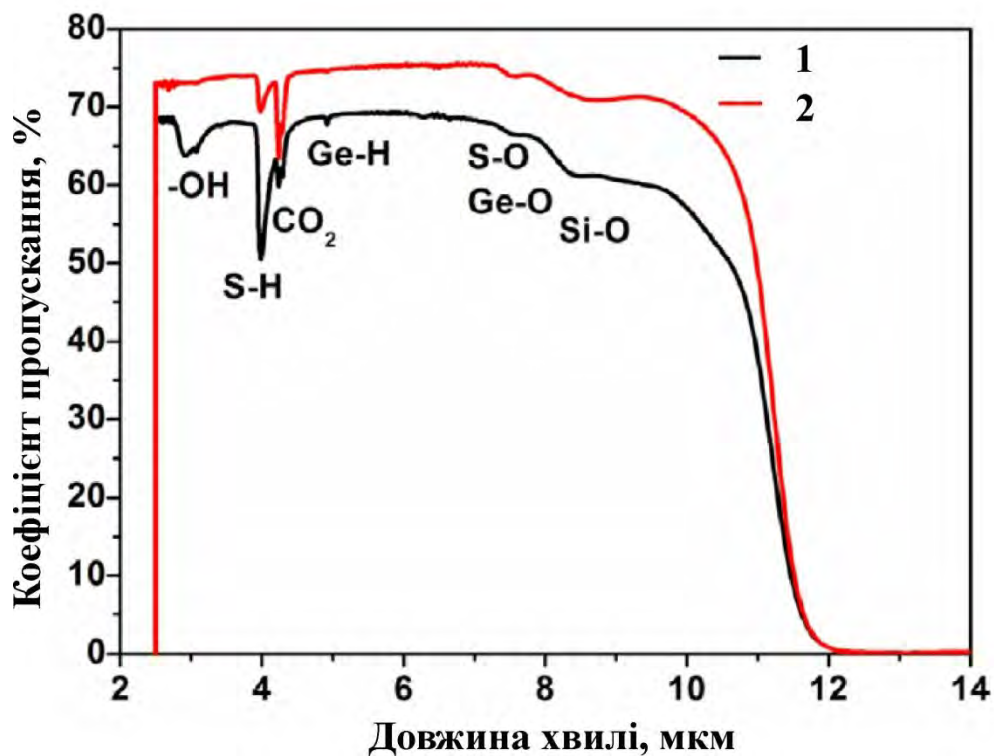


Рис. 1.10. Спектри оптичного пропускання стекол [55]:

1 –  $65\text{GeS}_2\text{--}22\text{Ga}_2\text{S}_3\text{--}2,8\text{La}_2\text{S}_3\text{--}10\text{AgI--}0,2\text{Tm}_2\text{S}_3$ ;

2 –  $65\text{GeS}_2\text{--}24,8\text{Ga}_2\text{S}_3\text{--}10\text{AgI--}0,2\text{Tm}_2\text{S}_3$ .

3,9, 4,9, 7,5 і 8,5-9,1 мкм, відповідно [56, 57]. Незважаючи на очищення вихідних компонентів, в оптичному спектрі стекел зафіксовано смуги поглинання, які пов'язані з хімічними елементами, що присутні в атмосфері. Наприклад, смуга поглинання при 4,2 мкм пов'язана з коливанням атомів діоксиду вуглецю [O-C-O], смуга з максимумом 3 мкм із коливанням [O-H], що походить від H<sub>2</sub>O. Незважаючи на вказані «шкідливі» домішкові смуги поглинання, широкий спектр прозорості робить їх перспективними для застосування в оптичних пристроях ІЧ-діапазону.

### **1.3. Вплив дефектів і домішок на структуру та властивості багатокомпонентних халькогенідів**

Багатокомпонентні халькогенідні напівпровідники – це винятковий клас матеріалів, що містять один або декількох халькогенних елементів (сірки, селену, телуру) і характеризуються високою концентрацією дефектів. У більшості, вони мають технологічне походження: у стеклах виникають завдяки швидкому охолодженню з розплаву, в кристалах – під час синтезу, в результаті теплових флуктуацій атомів речовини. Крім того, дефекти можуть бути індуковані світлом або внаслідок радіаційного опромінення.

Найбільше поширеними ефектами, що індуковані світлом [58], в халькогенідних стеклах є: фотокристалізація, фотоіндукована анізотропія, фотоаморфізація, збільшення щільності речовини при освітленні, фотопотемніння та просвітління. Ці ефекти пов'язані зі змінами показника заломлення, коефіцієнта оптичного поглинання, енергії забороненої зони, об'єму та основних оптичних констант. Халькогенідні склоподібні напівпровідники є метастабільними внаслідок відсутності далекого порядку в цих матеріалах. Їх структура може трансформуватися з одного метастабільного стану в інший, завдяки, так званій, «структурній гнучкості» [59].

Матеріали, в яких введено халькоген (S, Se і Te) проявляють ковалентні зв'язки із сусідніми хімічними елементами в стабільних конденсованих фазах

згідно з правилом Н. Мотта (8-N) [60]. У цьому механізмі серед шести зовнішніх електронів із конфігурацією  $s^2p^4$  чотири електрони р стану беруть участь у ковалентному зв'язку, а решта два електрони, які не зв'язані називають «одинокую парою».

Протягом багатьох років науковці працювали над відповідними методиками щодо визначення щільності дефектних станів. Наприклад, М. Брінза [61] досліджував швидкість спаду фотоструму в халькогенідних стеклах і дійшов висновку, що щільність станів у «хвостах» енергетичних зон зменшується хаотично та не містить чітко визначеної закономірності. А. Закері, С. Елліот [62] припустили, що у «хвостах» енергетичних зон існують особливі густини станів, які обумовлені модифікованими валентними парами електронів [63]. За допомогою цієї моделі було пояснено відсутність фотозатемнення у тонких плівках  $As_2S_3$ , товщина яких становить менше 50 нм. Це явище не зустрічається в інших аморфних напівпровідниках та в кристалічних халькогенідах. Як зауважили А. Кумар та ін [59], структурна «свобода» та низьке середнє координаційне число в аморфному середовищі зумовлюють мікроскопічні структурні зміни в халькогенідних стеклах. Серед фотоіндукованих процесів відзначимо цікаве явище, яке спостерігали автори роботи [64] в аморфних плівках. Під дією світла деякі з них розширюються (плівки  $a-As_2S_3$ ,  $a-As_2Se_3$ ), а інші, такі як  $a-GeS_2$ ,  $a-GeSe_2$ , стискаються.

Отже, спостережувані фотоіндуковані зміни в халькогенідах можуть бути двох типів – незворотні та оборотні фотоіндуковані модифікації. В обох випадках відбуваються деякі фотохімічні реакції або фотоструктурні зміни аморфних халькогенідних систем. Для пояснення цих явищ Р. Стріт [65] запропонував модель впливу світла на властивості аморфних халькогенідних систем, засновану на створенні в процесі його дії електрично заряджених дефектів внаслідок розриву ковалентних зв'язків. Згідно з цією моделлю, генерація електронно-діркових пар відбувається після поглинання фотонів, внаслідок чого виникає квазічастинка – екситон. Збудження екситонів

збільшує коефіцієнт поглинання, що приводить до зсуву краю оптичного поглинання. Ця модель передбачає зміну валентних пар, коли розриваються катіон-аніонні зв'язки і утворюються гомополярні зв'язані пари.

Н. Тойозава та К. Танака [66] для пояснення явищ фотозатемнення та відповідних структурних змін теоретично обґрунтували існування заряджених дефектів зв'язку, які бувають трьох типів:  $D^+$ ,  $D^-$  і  $D^0$ . Точковий дефект у вигляді атома з обірваним зв'язком може не містити у точці розриву електрони ( $D^+$ ), мати один електрон ( $D^0$ ) або два електрони ( $D^-$ ). Індекс позначає заряд дефектного центру. Автори робіт [60, 67] вказують, що внаслідок сильного викривлення решітки навколо дефекту, реакція  $2D^0 \rightarrow D^+ + D^-$  є екзотермічною, тому при нормальних умовах умов дефекти повинні бути позитивно або негативно заряджені. Нейтральний дефект  $D^0$  виникає тільки в результаті збудження, внаслідок дії зовнішніх чинників. На рис. 1.11 показана енергетична діаграма з системою енергетичних рівнів, які відповідають дефектним центрам  $D^+$ ,  $D^-$ ,  $D^0$ . Рівні А, В, С розташовані вище стелі валентної зони, для яких енергії  $E_A$ ,  $E_B$ ,  $E_C$  відповідають переходам між  $D^+$ ,  $D^-$ -центрами,  $W$  – енергія полярона. Рівні  $A'$ ,  $B'$ ,  $C'$  відповідають

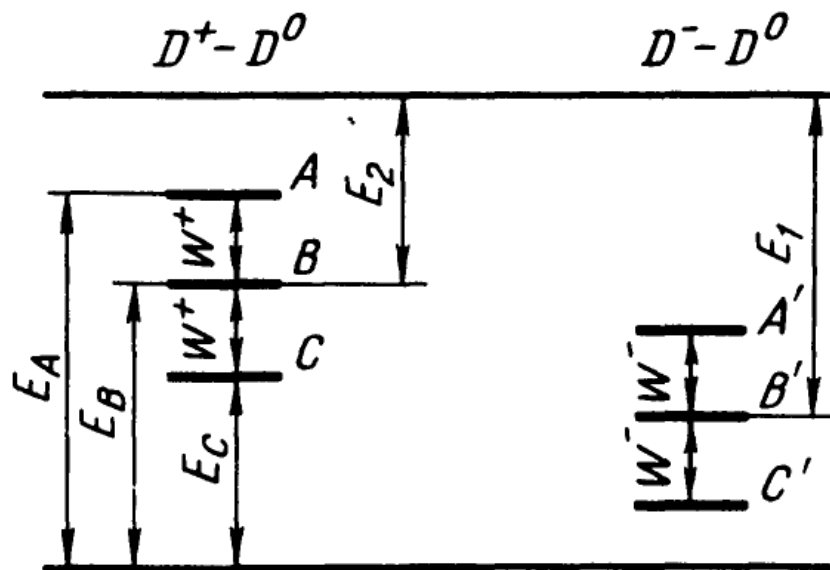


Рис. 1.11. Енергетична діаграма  $D^+$ ,  $D^-$ ,  $D^0$ -станів в халькогенідних матеріалах [68].

переходам між  $D^-$ ,  $D^0$ -центрами.  $E_1$ ,  $E_2$  позначають енергії термічного збудження  $D^-$ ,  $D^0$ -центрів у відповідності з реакціями:  $D^- \rightarrow D^0 + e$ ,  $D^0 \rightarrow D^+ + e$ .

Точкові дефекти з обірваним зв'язком (рис. 1.12) є причиною великої кількості електронних переходів, що зумовлюють люмінесценцію, оптичне поглинання, термічне збудження та рекомбінацію. Така модель дефектів добре пояснює ряд експериментальних явищ в халькогенідних напівпровідниках. Відсутність ЕПР-сигналу пов'язують з відсутністю неспарених електронів, тобто при нормальних умовах відсутні  $D^0$ -центри. При освітленні матеріалу відбуваються наступні реакції:  $D^+$  (рівень А)  $\rightarrow D^0 + p$ ,  $D^-$  (рівень С')  $\rightarrow D^0 + e$ , внаслідок чого утворюються неспарені електрони на  $D^0$ -центрах і виникає сигнал ЕПР [69]. Модель з обірваними зв'язками (іноді називають моделлю квазіатомних дефектів) добре пояснює закріплення посередині забороненої зони рівня Фермі в широкому температурному інтервалі, провідність на постійному струмі, оптичне поглинання та фотолюмінесценцію [68, 70].

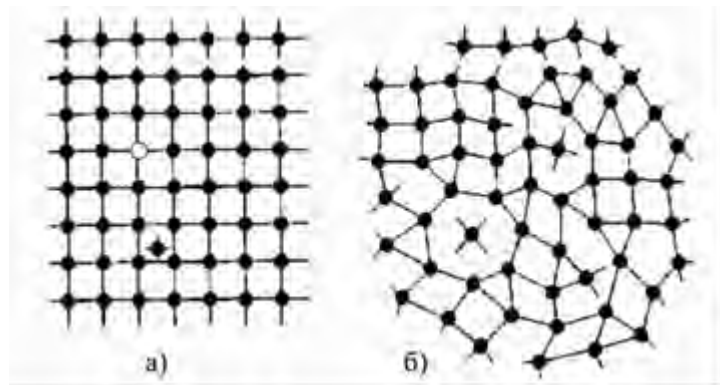


Рис. 1.12. Найпростіші дефекти, пов'язані з порушенням правильної координації в кристалічному (а) та аморфному (б) середовищах.

Крім точкових дефектів в стеклах можуть виникати кластери, які містять декілька атомів основної речовини або домішок. Автори роботи [71] встановили, що введення домішок Cu, Ag, Au до склоутворюючої матриці на основі As(Ge)–S(Se) приводить до неомогенності структури та виникнення

кластерів, розміри яких становлять близько 3-10 нм. Крім того, було досліджено утворення кластерів в халькогенідах [72] з участю перехідних металів п'ятої групи – V, Nb, Ta (рис. 1.13). Основною характерною рисою в структурі таких кластерів є утворення прямих зв'язків метал-метал, які можуть проявляти властивості фотокаталізу.

Для халькогенідних кристалів (на відміну від склоподібних) характерний далекий порядок, проте відсутня ідеальна структурна впорядкованість. Навіть при термодинамічній рівновазі існують дефекти кристалічної решітки (рис. 1.12 а), що є невід'ємними компонентами кристалу. Крім рівноважних дефектів решітки, існують нерівноважні, обумовлені недосконаліми технологічними умовами росту кристалу. Завдяки тепловому руху ці дефекти не можуть повністю зникнути навіть за досить тривалий час. Найчастіше нерівноважні дефекти решітки стабілізуються електромагнітними полями, що виникають при рості кристалу, фазових перетвореннях або зовнішніх впливах. Концентрацію нерівноважних дефектів решітки вдається істотно знизити вдосконаленням методів отримання та обробки кристалів.

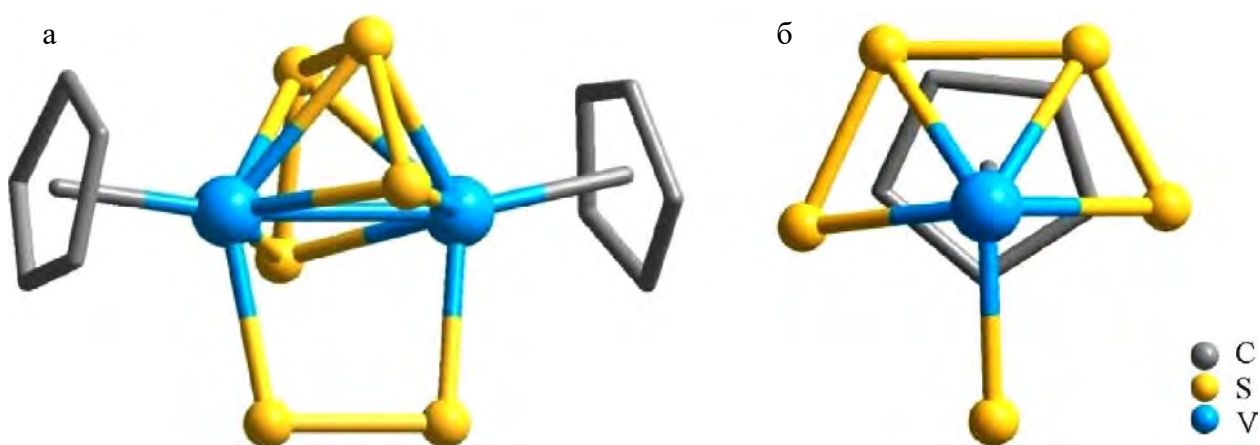


Рис. 1.13. Модель структури комплексу  $[\text{Cr}_2\text{V}_2\text{S}_6]$  [72].

Структурна впорядкованість та властивості кристалічних матеріалів визначаються наявністю в них рівноважних і нерівноважних дефектів решітки. Зовнішні чинники (електромагнітне поле, температура, механічна



напруга, радіація і т.п.) впливають на утворення, трансформацію, рух і анігіляцію дефектів решітки. Зокрема, пластична деформація кристалів зводиться до руху різних дефектів решітки, теплове розширення кристалів обумовлено не тільки ангармонізмом коливань атомів, а й зростанням концентрації дефектів кристалічної решітки.

Особливу увагу науковці приділяють виникненню радіаційно індукованих дефектів в напівпровідниках. Виявлено, що у склоподібних сплавах  $\text{As}_2\text{S}_3$ ,  $\text{AsGeSe}$  внаслідок гамма- та нейтронного опромінення відбуваються зміни в області фундаментального поглинання [73-75]. Зауважимо, що в інфрачервоному спектральному діапазоні (2,5 – 25 мкм) при дії  $\gamma$ -опромінення на ці зразки, їх прозорість не змінилась, але виявлено значну чутливість домішкового поглинання до нейтронного опромінення [74, 76]. Значна кількість робіт М. Шпотюка [77-81] присвячена дослідженню структурної модифікації халькогенідних стекел під впливом  $\gamma$ -опромінення та виникненню радіаційно-індукованих оптичних ефектів. Незважаючи на значну кількість робіт, присвячених дослідженню впливу  $\gamma$ -опромінення на оптичні та електричні властивості напівпровідників, надзвичайно мало робіт присвячено вивченню впливу радіації на ФЛ властивості халькогенідів. Зокрема, Б.Т. Коломієць і інші [82] дослідили вплив  $\gamma$ -опромінення (джерело  $^{60}\text{Co}$ ) на рекомбінаційну ФЛ в кристалічному та склоподібному  $\text{As}_2\text{S}_3$ , і  $\text{As}_2\text{Se}_3$ . Встановлено, що збільшення дози опромінення приводить до зменшення інтенсивності ФЛ (за температури рідкого азоту) як у кристалічних, так і в склоподібних зразках. Чутливішим до впливу радіації виявились селенідні стекла та кристали. Автори роботи вважають, що причиною таких змін є виникнення радіаційно індукованих дефектів, природа яких наразі не встановлена.

Індуковані  $\gamma$ -променями дефекти досліджують методом ЕПР-спектроскопії. Концентрація радіаційно індукованих парамагнітних дефектів може становити  $10^{16} - 10^{20} \text{ см}^{-1}$ , залежно від складу халькогенідної матриці та

дозі опромінення. Вони виникають при  $\gamma$ -опроміненні внаслідок обриву хімічних зв'язків халькогену [83].

Загалом найважливіші властивості халькогенідних напівпровідників визначаються структурою, вмістом оптично й електрично активних дефектів кристалічної решітки та склоутворюючої матриці. Отже, дослідження кількісного та якісного складу дефектів в халькогенідах і процесів поглинання/випромінювання, що зумовлено зовнішніми чинниками, створює нові можливості для конструювання матеріалів перспективних в оптоелектронній техніці.

#### 1.4. Основи теорії випромінювальних переходів та безвипромінювальної релаксації в 4f-оболонці рідкісноземельних металів

##### 1.4.1. Формування енергетичних рівнів та переходів в 4f-оболонці

До групи рідкісноземельних металів в періодичній системі Д. І. Менделєєва відносять елементи від лантана (La) до лютеція (Lu), а також ітрій (Y) та скандій (Sc) (рис. 1.14). В цих елементах відбувається

1 H																	2 He	
3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne	
11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar	
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr	
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe	
55 Cs	56 Ba	57 La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn	
87 Fr	88 Ra	89 Ac	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds	111 Rg	112 Uub							
			58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu		
			90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr		

Рис. 1.14. Періодична система хімічних елементів Д. І. Менделєєва (Рідкісноземельні метали виділено зеленим кольором).

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:

$$[\text{Xe}](4f^n)(5d^x)(6s^2) \quad (1.4)$$

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 [84]. 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  $4f^n$  лантаноїдів 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-елекtrонами і групуєчи стани з однаковою енергією, зрозуміло, що енергетичні рівні іонів РЗМ конфігурації  $4f^n$  розщеплюються на  $^{2S+1}L$  підрівнів [85]. 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 енергії в енергетичних діаграмах лантаноїдів описуються в термінах рівнів Рассела-Саундерса [86].

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-елекtrонами 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 1.3 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 дадуть повне спінове квантове число  $S = 3/2$ , тоді мультиплетність буде рівна  $2S + 1 = 4$ . Для трьох електронів значення повного орбітального моменту

$L = |\Sigma l_z| = 1 + 2 + 3 = 6$ . 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  $\text{Nd}^{3+}$  у вигляді  $^4\text{I}_{9/2}$ . Подібні розрахунки можна здійснити для інших іонів РЗМ.

Таблиця 1.3

## Структура основної конфігурації вільних іонів РЗМ

Іон	Основна конфігурація	Терм	Основний мультиплет
$\text{Ce}^{3+}$	$4f^1$	$^2\text{F}$	$^2\text{F}_{5/2}$
$\text{Pr}^{3+}$	$4f^2$	$^3\text{H}$	$^3\text{H}_4$
$\text{Nd}^{3+}$	$4f^3$	$^4\text{I}$	$^4\text{I}_{9/2}$
$\text{Pm}^{3+}$	$4f^4$	$^5\text{I}$	$^5\text{I}_4$
$\text{Sm}^{3+}$	$4f^5$	$^6\text{H}$	$^6\text{H}_{5/2}$
$\text{Eu}^{3+}$	$4f^6$	$^7\text{F}$	$^7\text{F}_0$
$\text{Gd}^{3+}$	$4f^7$	$^8\text{S}$	$^8\text{S}_{7/2}$
$\text{Tb}^{3+}$	$4f^8$	$^7\text{F}$	$^7\text{F}_6$
$\text{Dy}^{3+}$	$4f^9$	$^6\text{H}$	$^6\text{H}_{15/2}$
$\text{Ho}^{3+}$	$4f^{10}$	$^5\text{I}$	$^5\text{I}_8$
$\text{Er}^{3+}$	$4f^{11}$	$^4\text{I}$	$^4\text{I}_{15/2}$
$\text{Tm}^{3+}$	$4f^{12}$	$^3\text{H}$	$^3\text{H}_6$
$\text{Yb}^{3+}$	$4f^{13}$	$2\text{F}$	$^2\text{F}_{7/2}$

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. 1.15).

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

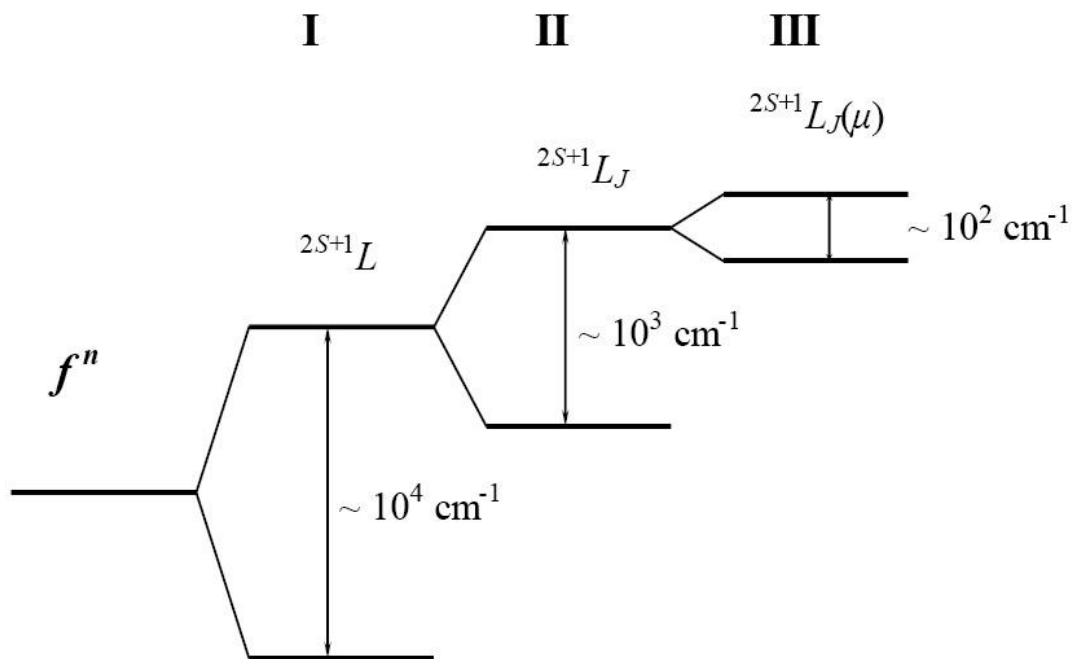


Рис. 1.15. Схема розщеплення енергетичних  $4f$ -рівнів іона РЗМ згідно [86]:

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

III - взаємодія з кристалічним полем.

структуру. Такі переходи заборонені правилом 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<sup>n</sup>-конфігурації, мають лінійчатую структуру, невеликі зсуви при переході від одного середовища до іншого і невелике розширення ліній (близько 10-100 см<sup>-1</sup>). Симетрія поля в різних середовищах визначає різне число ліній тонкої структури та їх відносну інтенсивність, обумовлену правилами відбору для переходів між штатківськими рівнями. Основні принципи розрахунку інтенсивностей електро-дипольних радіаційних 4f<sup>n</sup> ↔ 4f<sup>n</sup>-переходів були запропоновані незалежно Джаддом і Оффельтом [87, 88].

#### **1.4.2. 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 [89]:

$$\tau_i = \frac{1}{\sum_j W_{ij}^R + W_{ij}^{NR}} \quad (1.5)$$

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  $A_{ji}$ .

$$A_{ji} = \frac{64\pi^4 \nu_{ji}^3}{3hc^3 g_i} |\langle \Psi_j | P | \Psi_i \rangle|^2 \quad (1.6)$$

де  $\nu_{ji}$  – 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  $W_{ij}^{NR}$  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. Безвипромінювальні переходи відбуваються, поки люмінесцентний центр не виявиться в стані, для якого ймовірність випромінювального переходу більша за безвипромінювальну. Такий енергетичний рівень і стан іона РЗМ називають метастабільним [90].

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 [89, 91] дають вираз для ймовірності безвипромінювальних переходів:

$$W(\Delta E) = C e^{-\alpha \Delta E} \quad (1.7)$$

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 [92] 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<sup>-</sup>, 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. 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. 1.16). Донорний центр знаходиться на метастабільному рівні  $^4\text{F}_{3/2}$ , а акцептор – в 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.

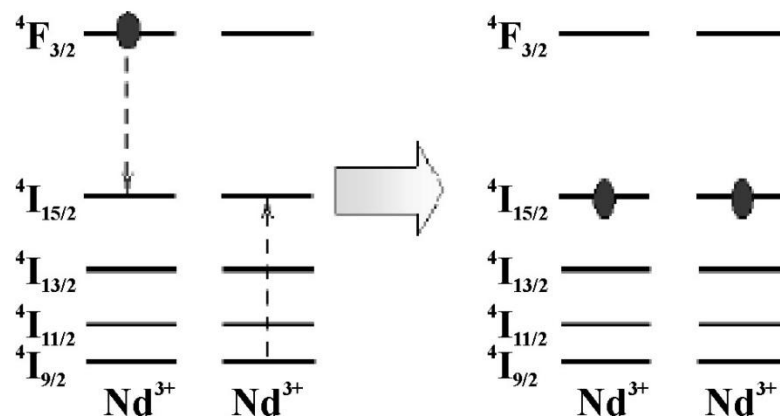


Рис. 1.16. Схема кросрелаксації іонів  $\text{Nd}^{3+}$  [90].

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 [90].

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. 1.17).

Отже, при ап-конверсії, енергія декількох центрів зосереджується на одному центрі, а при кросрелаксації навпаки – енергія одного центру

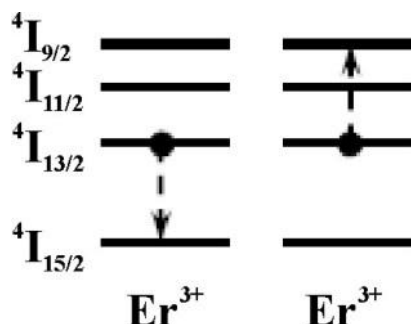


Рис. 1.17. Схема ап-конверсії в іонах  $\text{Er}^{3+}$  [90].

ділиться між двома. 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.

### 1.5. Спектрально-люмінесцентні характеристики рідкісноземельних металів в кристалічних та скляних середовищах

Нетеплове випромінювання речовиною, тривалість якого перевищує період світлових коливань називають люмінесценцією. Даний термін, уперше уведений Г. Відеманом і доповнений С. Вавіловим, вирізняє процес люмінесценції від випромінювання нагрітих тіл, а також від розсіювання світла та гальмівного випромінювання Вавілова-Черенкова, які зникають одразу після припинення збудження. Люмінесценція з'являється внаслідок випромінюючих переходів між двома станами атомів або молекул. Природа фотонів випромінювання залежить від вихідного і кінцевого стану та від механізму збудження. Отже, для одержання інтенсивного випромінювання, у заданому спектральному діапазоні необхідно з'ясувати енергетичне положення основного та збуджених станів активуючих домішок, а також

механізм випромінювальної релаксації, внаслідок чого відбувається перехід системи в метастабільний або основний стан. На рис. 1.18 подано схему енергетичних рівнів в іонах РЗМ, через які найчастіше відбувається випромінювання у видимому та ближньому ІЧ діапазонах.

Невелика частина атомів сполук (домішок, дефектів) можуть перетворювати поглинуту електромагнітну хвилю у світло видимого або інфрачервоного спектральних діапазонів [93]. До ефективних люмінесцентних середовищ, які знаходять широке застосування в оптоелектронній техніці відносять халькогенідні стекла та кристали леговані, як правило, домішками Но, Тм, Nd, Sm, Eu, Yb, Er [94-98]. Останній, проявляючи інтенсивне випромінювання з довжиною хвилі 1.54 мкм, найбільше досліджується внаслідок значного поширення оптоволоконних систем зв'язку, які працюють на випромінюванні з такою ж довжиною хвилі

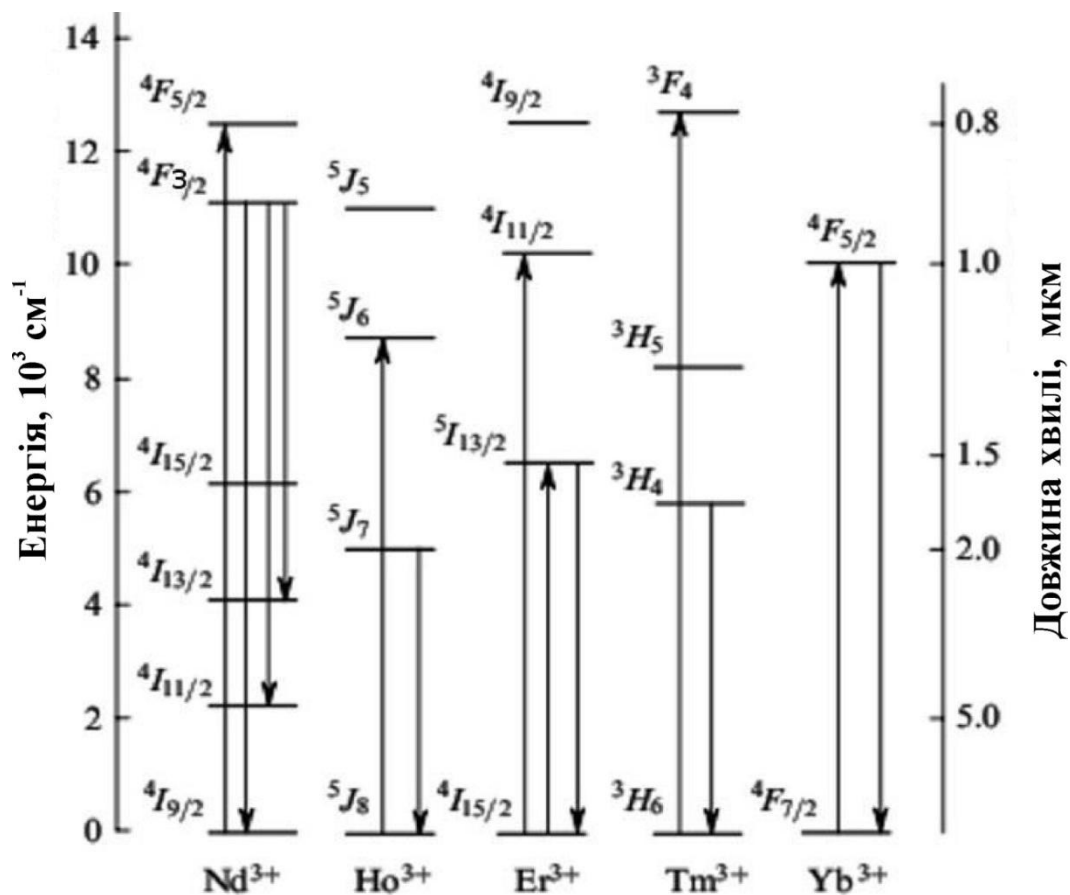


Рис. 1.18. Структура енергетичних рівнів деяких іонів РЗМ [99].

і здатні передавати великі масиви захищеної інформації, що створює переваги у порівнянні з радіозв'язком.

В люмінесцентних матеріалах досліджують спектри поглинання, люмінесценції та особливості структури кристалічної / склоподібної матриці активованої РЗМ. Особливу увагу приділяють вивченню кінетики люмінесценції, яка дозволяє отримати інформацію не тільки про енергію початкових і кінцевих станів іонів, але про ймовірність переходів у досліджуваних середовищах.

Серед халькогенідних матеріалів дослідженню спектрів ФЛ у видимій ділянці спектру найбільше уваги приділяють сульфідним напівпровідникам. Це пов'язано з тим, що в сульфідів (у порівнянні з Se- та Te- вмісними матеріалами) край оптичного поглинання найбільше зміщений у короткохвильову сторону. В цих матеріалах збудження ФЛ часто здійснюють лазерами, в яких максимум випромінювання відповідає резонансним переходам в іонах РЗМ в інфрачервоному спектральному діапазоні. В сульфідних халькогенідах, легованих ербієм (рис. 1.19), відбувається

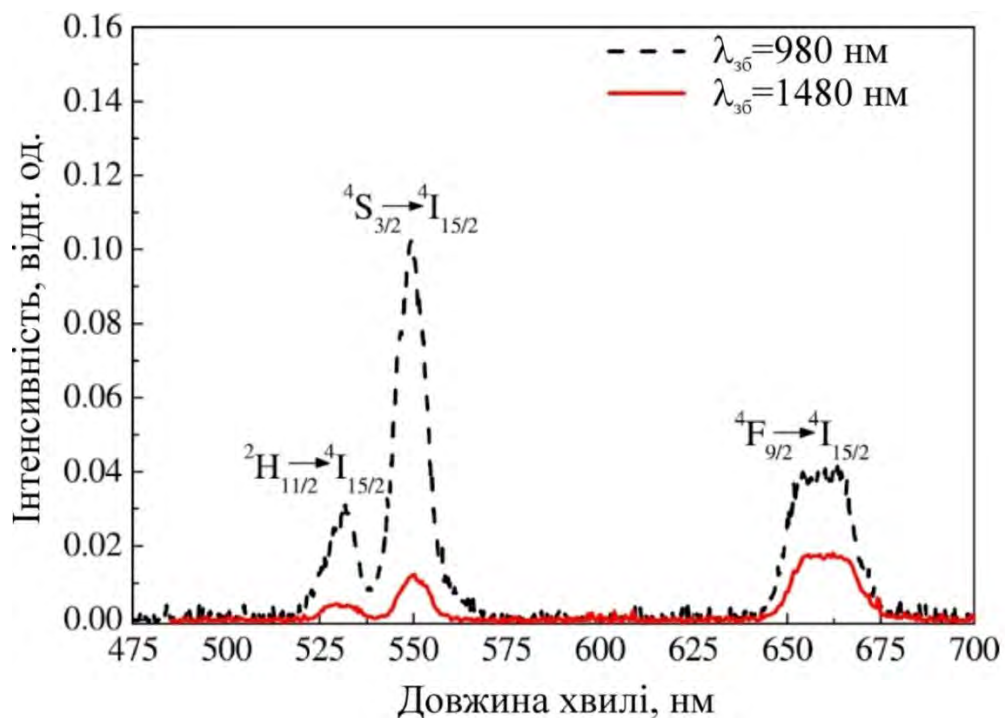


Рис. 1.19. Спектри ап-конверсійної ФЛ стекол  $\text{Ga}_{10}\text{Ge}_{25}\text{S}_{65} : (\text{Er}_2\text{S}_3)_{0.25}$ , збуджені випромінюванням з довжиною хвилі 980 та 1480 нм [100].

перетворення (ап-конверсія) інфрачервоного у видиме світло, що знаходить застосування в оптиці цивільного та військового приладобудування.

Основними процесами, які можуть призвести до переходів в іонах  $\text{Er}^{3+}$  є поглинання збудженими станами (excited state absorption – ESA), кросрелаксація релаксація (cross-relaxation – CR) та енергетичний трансфер (energy transfer – ET) (рис. 1.20). Збудження склоутворюючої матриці внаслідок багатопотонного поглинання з подальшим ET до іонів  $\text{Er}^{3+}$  розглядається, як альтернативний шлях виникнення збуджених станів в іонах РЗМ.

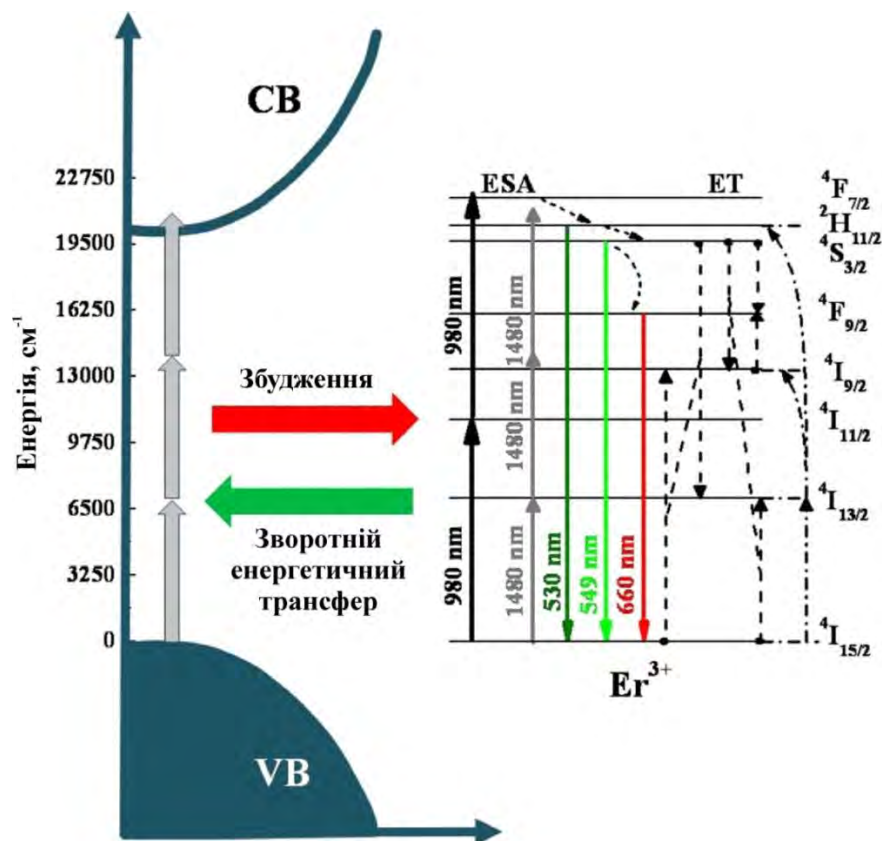


Рис. 1.20. Схема енергетичних рівнів в іонах  $\text{Er}^{3+}$  та енергетичних зон (conduction band – CB, valence band – VB) склоутворюючої матриці [100].

Довжина хвилі збуджуючого випромінювання (980 нм) знаходиться в резонансі з переходами  $4I_{15/2} \rightarrow 4I_{11/2}$  і  $4I_{11/2} \rightarrow 4F_{7/2}$ . Після переходу іонів  $\text{Er}^{3+}$  в стан  $4F_{7/2}$ , відбуваються безвипромінювальні переходи у стани  $2H_{11/2}$  і  $4S_{3/2}$  з виникненням зелених смуг ФЛ через переходи  $4S_{3/2} \rightarrow 4I_{15/2}$  та  $2H_{11/2} \rightarrow 4I_{15/2}$ .

Смуга ФЛ в червоній спектральній області (перехід  ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ ) обумовлена збудженням станів  ${}^4F_{9/2}$ , завдяки багатофононній релаксації зі стану  ${}^4S_{3/2}$ , а також CR (рис. 1.20) із залученням іонів, які знаходяться у станах  ${}^4I_{9/2}$  та  ${}^4S_{3/2}$  [100].

Описаний механізм виникнення збуджених станів в іонах  $Er^{3+}$  і подальше випромінювання, як видно з рис. 1.20, містить велику кількість шляхів реалізації, тому не зрозуміло, який із них найбільше ймовірний. Крім того, авторами роботи [100] не враховано енергію фононів склоутворюючої матриці, що дозволило б встановити, який із шляхів є пріоритетним, а який малоймовірним. Наприклад, у сульфідних стеклах енергія фононів становить близько  $300 - 450 \text{ см}^{-1}$  [101, 102]. Тому багатофононна релаксація з  ${}^4S_{3/2}$  у стан  ${}^4F_{9/2}$  є малоймовірною внаслідок великої енергетичної відстані між ними. Для того, щоб визначити пріоритетні шляхи реалізації збуджених станів і встановити єдиний механізм виникнення смуг ФЛ, необхідно було провести комплексні дослідження: проаналізувати спектральний розподіл ФЛ з різним вмістом РЗМ у видимому та близькому ІЧ діапазонах; дослідити кінетику затухання ФЛ для різних смуг ФЛ та вивчити люмінесцентні властивості в різних температурних режимах.

Механізм випромінювальної та безвипромінювальної релаксації, як для рекомбінаційної, так і для внутрішньоцентрової ФЛ, допомагають встановити вимірювання кінетики затухання ФЛ. На рис. 1.21 подано часову залежність зменшення інтенсивності ФЛ для стекол  $Ga_{10}Ge_{25}S_{65}$  легованих ербієм. Час релаксації ( $\tau$ ) залежить від багатьох чинників, зокрема від станів між якими відбувається випромінюючий перехід в РЗМ. До прикладу:  ${}^4F_{7/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  (рис. 1.21 а)  $\tau = 67,5 \text{ мкс}$ ;  ${}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2} - 24,2 \text{ мкс}$  (рис. 1.21 б);  ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2} - 154,2 \text{ мкс}$  (рис. 1.21 в) [103].

Безвипромінювальна багатофононна релаксація залежить від енергії фононів. Чим більша енергія фононів, тим ймовірніше відбудеться безвипромінювальна релаксація іонів РЗМ. Тобто зменшення енергії фононів призводить до збільшення часу життя ( $\tau$ ) та квантової ефективності



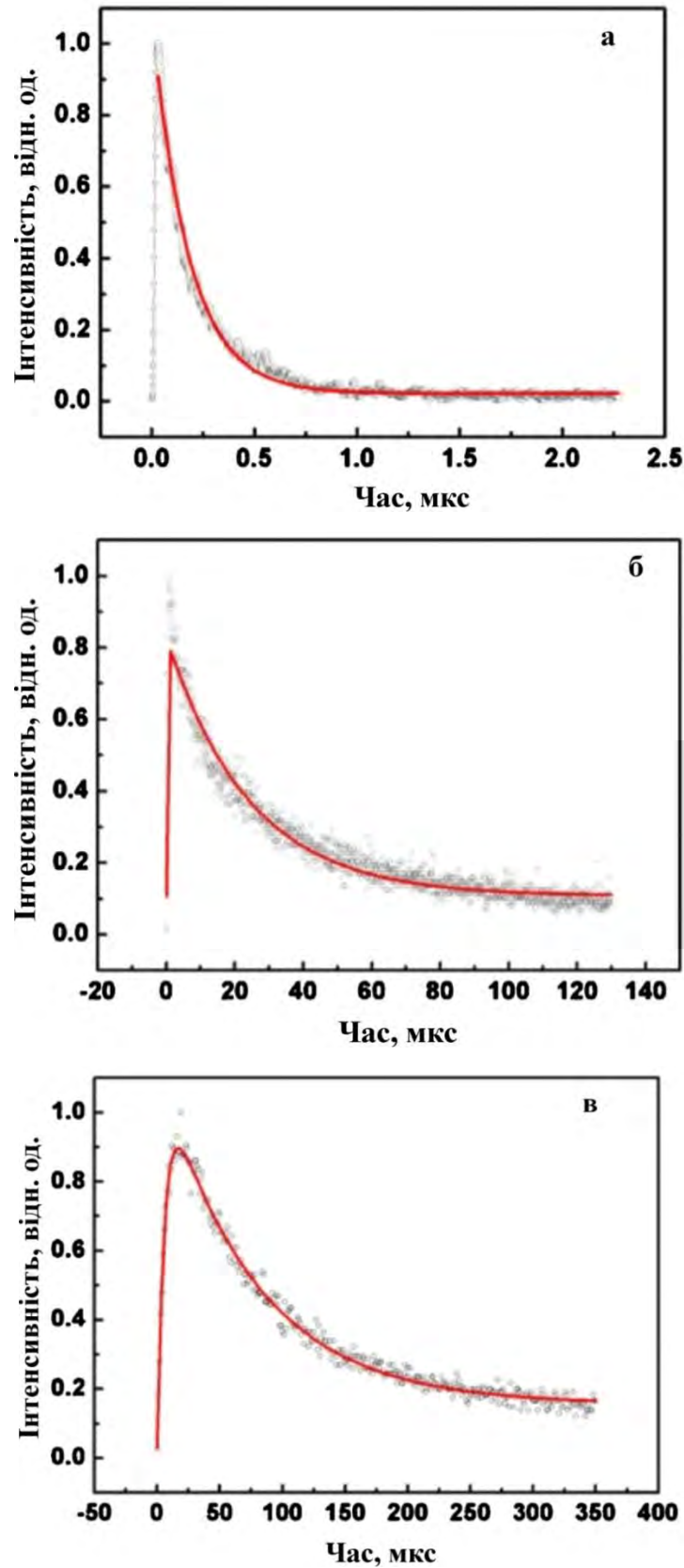


Рис. 1.21. Часова залежність інтенсивності ФЛ при збудженні випромінюванням з довжиною хвилі 980 нм (точки – експериментальні дані, червона лінія – апроксимація) а –  ${}^4F_{7/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ ; б –  ${}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ ; в –  ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  [103].

збудженого рівня і збільшення інтенсивності антистоксової люмінесценції. Оскільки енергія фононів залежить від локального оточення біля рідкісноземельних іонів у склоутворюючій матриці, тому останнє має значний вплив на антистоксову люмінесценцію. Отже, більший час релаксації  $\tau = 154,2$  мкс (перехід  ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ , рис. 1.21 в) є результатом зменшення ймовірності безвипромінювальної релаксації внаслідок великої енергетичної відстані між цими станами і низької енергії фононів склоутворюючої матриці. Зменшення часу релаксації може відбуватись також внаслідок енергетичного трансферу між іонами РЗМ. Автори роботи [104] досліджували ФЛ стекол системи Ga-Sb-S легованих ербієм і празеодимом.

Релаксація інтенсивності ФЛ з максимумом 1550 нм (рис. 1.22) аналізувалась при збудженні стекол випромінюванням з довжиною хвилі 808 нм. Часову залежність інтенсивності ФЛ апроксимовано однією експонентою та визначено час релаксації ( $\tau = 2,10$  мс) для зразків легованих Er і Er/Pr

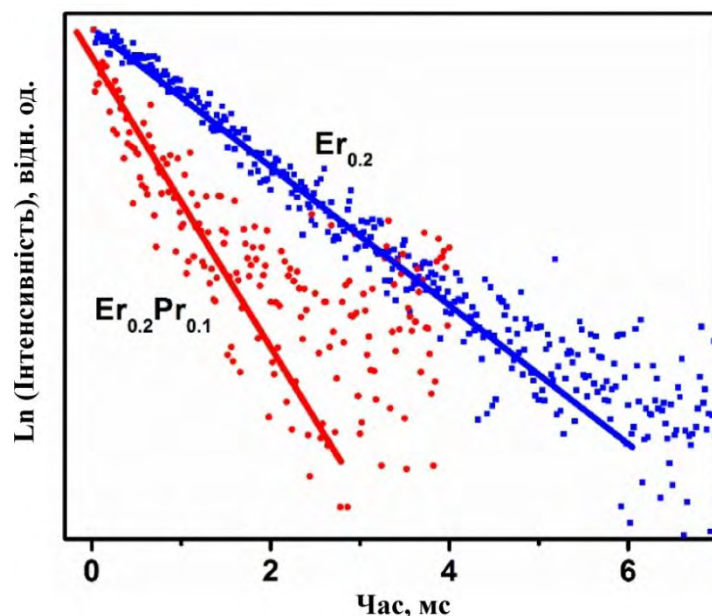


Рис. 1.22. Часова залежність інтенсивності ФЛ (перехід  ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ ) стекол системи Ga-Sb-S, легованих Er та Er/Pr ( $\lambda_{36} = 808$  нм) [104]

( $\tau = 0,85$  мс). Ефективність ЕТ між  $\text{Er}^{3+}$  і  $\text{Pr}^{3+}$  проаналізовано, використовуючи час релаксації, визначений з експерименту за формулою [105, 106]:

$$_{ET} = 1 - \frac{\tau_{Er/Pr}}{\tau_{Er}} \quad (1.8)$$

де:  $\tau_{Er}$  і  $\tau_{Er/Pr}$  – часи життя збудженого стану  $^4\text{I}_{13/2}$ , виміряні при 1550 нм в Er-легованих і Er/Pr-легованих зразках, відповідно. Ефективність  $_{ET}$  становить 71% для Er/Pr-легованих стекол системи Ga-Sb-S. Цей результат свідчить, що іони  $\text{Pr}^{3+}$  можуть ефективно використовуватись для зменшення ефективності випромінювання іонів  $\text{Er}^{3+}$  в стані  $^4\text{I}_{13/2}$ . Крім того, зменшення часу життя  $\text{Er}^{3+}$  в стані  $^4\text{I}_{13/2}$  також вказує на процес ЕТ від  $\text{Er}^{3+}$  до іонів  $\text{Pr}^{3+}$ , що знаходяться в стані  $^3\text{F}_4$  і  $^3\text{F}_3$  [107]. Експериментальні результати [104] свідчать, що введення  $\text{Pr}^{3+}$  підвищує інтенсивність інфрачервоної ФЛ при 2740 нм шляхом передачі енергії від іонів  $\text{Er}^{3+}$  (стан  $^4\text{I}_{13/2}$ ) до  $\text{Pr}^{3+}$  (стан  $^3\text{F}_{4,3}$ ) і одночасно приводить до зменшення інтенсивності ФЛ при 1550 нм. Підвищення інтенсивності ФЛ (2740 нм) в Er/Pr-легованих стеклах є надзвичайно важливим завданням, оскільки випромінювання з цією довжиною хвилі застосовують в медичній галузі при конструюванні «лазерних ножів». Водночас, зауважимо, що в статті [104] для Er/Pr-легованих стекол системи Ga-Sb-S не розкрито єдиний механізм виникнення збуджених станів  $^4\text{I}_{11/2}$  і збільшення ймовірності випромінюючих переходів  $^4\text{I}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$  при опроміненні лазером із довжиною хвилі 808 нм (перехід  $^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$ ).

Окрім стекол легування РЗМ проводять у халькогенідних монокристалах. Важливою особливістю таких досліджень є те, що один РЗМ вводять в ролі основної компоненти, а інший – як легуючу домішку. До прикладу, в сполуці  $\text{EuGa}_2\text{S}_4$ , яку відносять до ромбічної сингонії (пр. гр. *Fddd*), атоми Eu знаходяться в оточенні 8 атомів S, а Ga – розташований в центрі тетраедра, утвореного 4 атомами сірки [108]. Оскільки одним з основних компонентів цієї сполуки є Eu, тому в цей матеріал можна ввести велику кількість домішки іншого РЗМ. Ербій

обумовлює випромінювання в різних матрицях у видимому, ІЧ, рідше УФ діапазонах [109, 110], тому А.Н. Георгобіані та інші [111] легували ним монокристал  $\text{EuGa}_2\text{S}_4$  і дослідили спектрально-люмінесцентні властивості. На рис. 1.23 зображено спектри ФЛ при різних температурах. Для спектрів

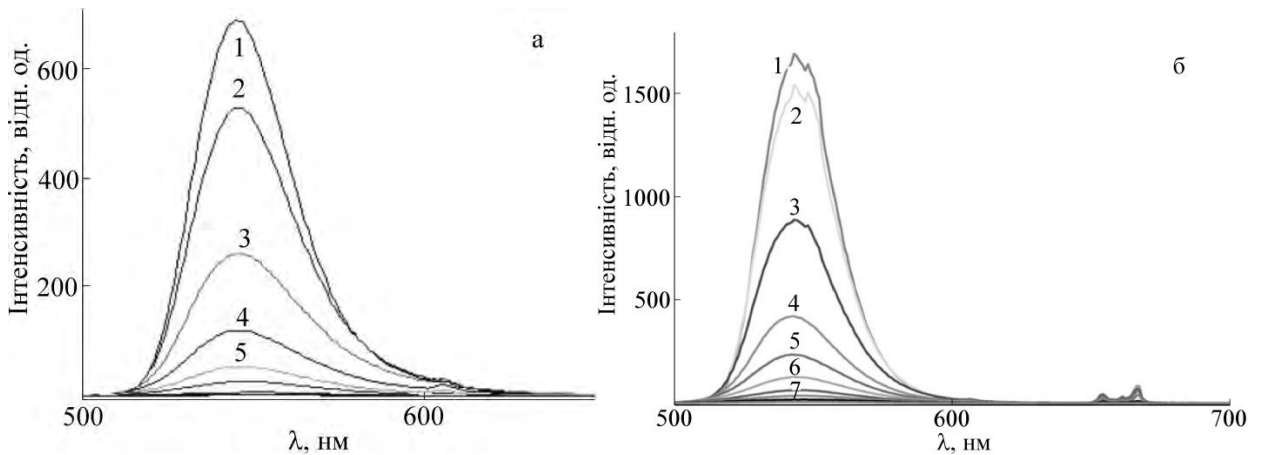


Рис. 1.23. Спектри ФЛ кристалів а –  $\text{EuGa}_2\text{S}_4$ , б –  $\text{EuGa}_2\text{S}_4:\text{Er}^{3+}$  при збудженні випромінюванням з довжиною хвилі 420 нм та температурах: 79 (1), 100 (2), 150 (3), 200 (4), 250 (5), 300 (6), 350 (7) 400 (8), 450 (9), 500 К (10) [111].

ФЛ обох зразків характерні інтенсивні смуги з максимумом на довжині хвилі 545 нм, а для зразка, що легований ербієм, ще притаманна менш інтенсивна смуга з максимумом близько 660 нм, яка зумовлена переходами в іонах  $\text{Er}^{3+}$  ( $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ ). Максимум при 545 нм обумовлений переходами  $^6\text{P}_{7/2} \rightarrow ^8\text{S}_{7/2}$  в f-оболонці іонів  $\text{Eu}^{3+}$ . Зі збільшенням температури ФЛ зменшується, а півширина смуг лінійно росте у залежності від  $T^{1/2}$ . Інтенсивність смуги (максимум 545 нм) в Er-легованому кристалі є вища, внаслідок підсилення ФЛ завдяки випромінюванню іонів  $\text{Er}^{3+}$  (перехід  $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ ). Подібні дослідження для селенідних кристалів  $\text{EuGa}_2\text{Se}_4$  нелегованих та легуваних Nd були проведені А.М. Пашаєвим та ін. [112].

Загалом, наукових досліджень щодо особливостей ФЛ в халькогенідних монокристалах з домішками РЗМ є значно менше у порівнянні зі склоподібними сплавами. Це пов'язано з тим, що існує, порівняно, невелика кількість сполук, в яких можна ввести РЗМ, як основну

компоненту. Крім того, варіація складу кристалічної матриці обмежена розчинністю РЗМ, що значно звужує ряд ефективних люмінесцентних матеріалів.

## **1.6. Методи дослідження багатокомпонентних кристалічних сполук та склоподібних сплавів**

### **Методика рентгеноструктурних досліджень**

Реєстрація залежності інтенсивності рентгенівського випромінювання поверхнею речовини від кута розсіювання визначає суть рентгенографічного методу. Для одержання точних даних щодо кривих інтенсивностей необхідно дотримуватись наступних вимог [113-117]: монохроматизації випромінювання, точності юстування зразка, стабільності роботи електронної та рентгенівської апаратури, реєстрація рентгенівського випромінювання повинна бути ефективною. Криві інтенсивності розсіяного випромінювання отримано за допомогою рентгенівського дифрактометра ДРОН 4-13, який забезпечує реєстрацію рентгенівського випромінювання в кутовому діапазоні від 6 до 150° (точність не нижче 5').

На рис. 1.24 зображено схему та основні компоненти установки для

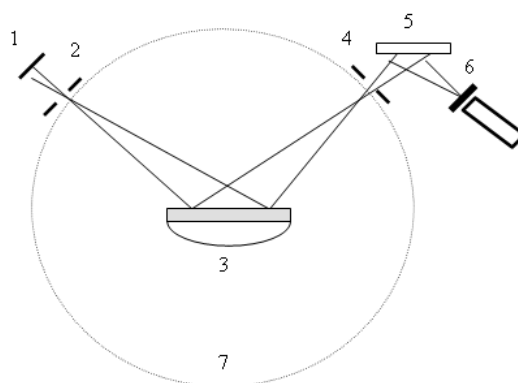


Рис. 1.24. Схема установки для рентгеноструктурних досліджень:

- 1) джерело рентгенівського випромінювання; 2 – діафрагма; 3) зразок;
- 4) коліатор рентгенівського випромінювання; 5) монохроматор; 6) детектор;
- 7) система вакуумування.

рентгенографічних досліджень. Фокусування рентгенівських променів здійснювалось за геометрією Брега-Брентано. Для досліджень використовувалася молибденова ( $K_{\alpha} = 0,71073 \text{ \AA}$ ) та мідна ( $K_{\alpha} = 1,54178 \text{ \AA}$ ) трубки. Крок сканування становив  $0,1^{\circ}$ , експозиція – 10 с.

Монохроматор випромінювання встановлено між коліматором і детектором, а також механізм юстування кристал-монохроматора, вісь якого паралельна головній оптичній осі гоніометра. Детектором дифрагованого променя слугував сцинтиляційний лічильник типу БДС, що складається з фотоелектронного помножувача ФЭУ-85 та люмінесцентного кристалу NaJ(Tl), за допомогою якого здійснювалась монохроматизація рентгенівського випромінювання. Максимальна роздільна здатність детектора досягалась, зміною напруги, що подавалась на фотопомножувач та коефіцієнтом підсилення широкосмугового підсилювача. На систему реєстрації подавалося живлення від стабілізатора напруги, що забезпечувало стабільність її роботи.

### **Методика досліджень спектрів оптичного поглинання**

Установка для досліджень спектрів поглинання зібрана на базі монохроматора МДР-206, блок-схема представлена на рис. 1.25. З джерела 1 (лампа розжарювання), за допомогою дзеркального коліматора, світло потрапляло на вхідну щілину монохроматора 2. З вихідної щілини монохроматора МДР-206 дзеркальним конденсором 4 пучок світла фокусувався на досліджуваний зразок 5, що закріплений перед фотоприймачем 6. Аналоговий сигнал з фотоприймача перетворювався в цифровий і програмою «Монохроматор» виводився на монітор комп'ютера.

В діапазоні 600-1000 нм застосовувався фотоприймач на основі Si, а в ближньому ІЧ діапазоні (1000-2000 нм) – PbS. Для досліджень спектрів поглинання при низьких температурах зразок поміщався в кріостат, обладнаний системою стабілізації та регулювання температури.

Зразки готувались у вигляді відполірованих плоскопаралельних пластин. Оптична якість поверхні забезпечувалась поліруванням алмазною пастою (нерівності поверхні не перевищували 1 мкм).

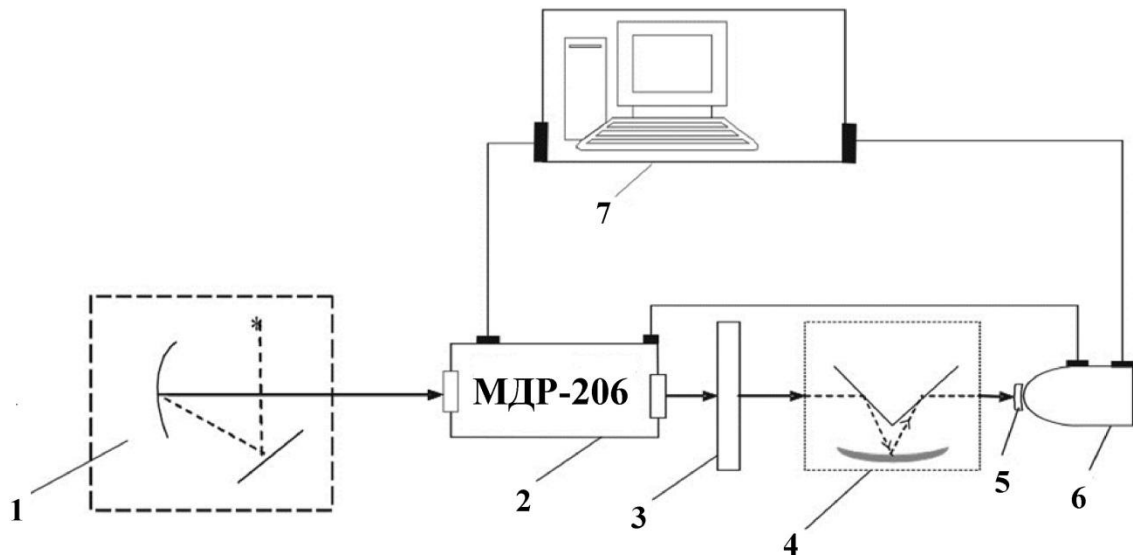


Рис. 1.25. Блок-схема установки для дослідження спектрів поглинання:

1) лампа розжарення з фокусуєчим коліматором; 2) монохроматор МДР-206; 3) модулятор; 4) дзеркальний конденсор; 5) зразок; 6) фотоприймач на основі Si/PbS; 7) комп'ютер.

На основі закону Ламберта-Бугера визначено коефіцієнт оптичного поглинання. Враховуючи відбивання світла від поверхонь, інтенсивність світла, що пройшло крізь зразок визначається формулою:

$$I = I_0 \frac{(1-R)^2 e^{-\alpha d}}{1-R^2 e^{-2\alpha d}} \quad (1.9)$$

де:  $I_0$  – інтенсивність світла, що падає на поверхню зразка;  $R$  – коефіцієнт відбивання світла;  $\alpha$  – коефіцієнт поглинання світла;  $d$  – товщина зразка.

Втрати світла при відбиванні від поверхонь можна уникнути застосовуючи метод, що ґрунтується на вимірюванні пропускання світла від двох зразків із різною товщиною без врахування багатократних відбивань [118]. У цьому випадку коефіцієнт поглинання визначається виразом:

$$\alpha \approx \frac{1}{\Delta d} \ln \frac{I_1}{I_2}, \Delta d = d_2 - d_1 \quad (1.10)$$

де:  $d_1, d_2$  ( $d_1 < d_2$ ),  $I_1, I_2$  – товщини та інтенсивності світла для зразків 1 та 2, відповідно. При дослідженні напівпровідників співвідношення товщин зразків  $\sim 1/3$ , тоді похибка вимірювань не перевищує 10%.

### Методика досліджень спектрів ФЛ

Дослідження спектрів ФЛ проводилось на зразках із плоскою відполірованою поверхнею (нерівності поверхні не перевищували 1 мкм). Збудження ФЛ проводилось діодними лазерами, а реєстрація сигналу – з тієї ж поверхні зразка, що й збудження. Спектри ФЛ вимірювались на установці, блок-схема якої представлена на рис. 1.26.

В спектральному діапазоні 400-1000 нм реєстрація сигналу здійснювалась Si фотоприймачем, а в інтервалі 1000-2000 нм – PbS. На зразок 2 промінь світла потрапляв з діодного лазера 1. Сигнал ФЛ фокусувався дзеркальним конденсором 3 і направлявся через модулятор 4 у вхідну щілину монохроматора 5. З вихідної щілини монохроматичний

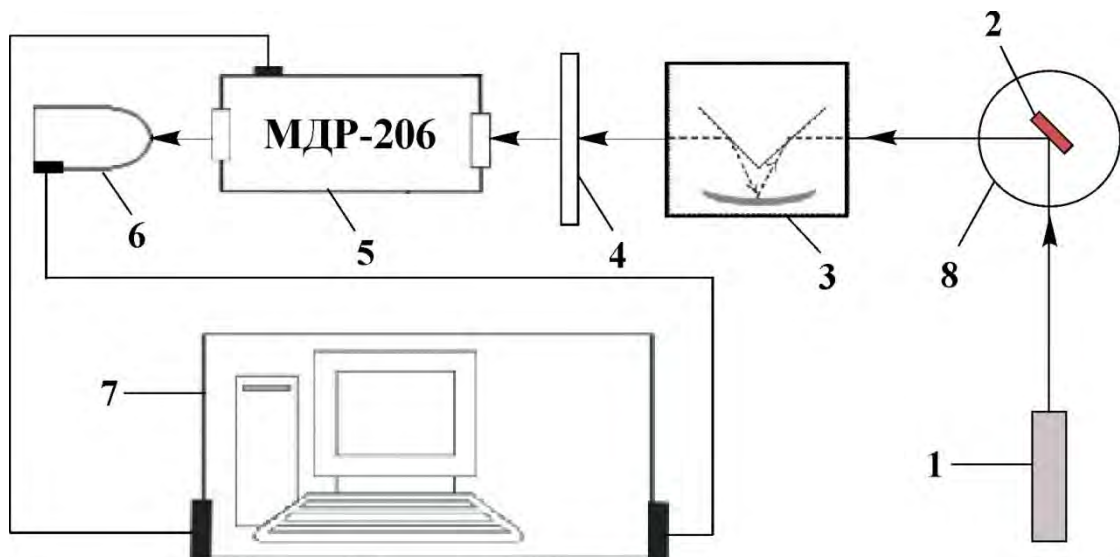


Рис. 1.26. Блок-схема установки для дослідження спектрів ФЛ: 1 – діодний лазер; 2 – зразок; 3 – дзеркальний конденсор; 4 – модулятор; 5 – монохроматор МДР-206; 6 – фотоприймач на основі Si/PbS; 7 – комп'ютер; 8 – кріостат.



промінь надходив у фотоприймач, після чого аналоговий сигнал перетворювався у цифровий і за допомогою програми «Монохроматор» виводився на монітор комп'ютера. Для дослідження температурної залежності спектрів ФЛ передбачено розміщення зразка в кріостаті 8, з допомогою якого можна регулювати/стабілізувати температуру зразка (похибка не перевищує  $\pm 1^\circ$ ).

Спектри збудження ФЛ досліджено за допомогою спектрофлуориметра «Horiba/Jobin-Yvon Fluorolog-3» та ксенонової лампи потужністю 450 Вт. Детектування здійснювалось фотопомножувачем Hamamatsu R928P, що працює в режимі лічби фотонів. Отримані спектри ФЛ були скоректовані спектром випромінювання еталонної лампи. Кінетику затухання люмінесценції вимірювали за допомогою вказаного вище спектрофлуорометра, з використанням модулятора світла.

### **Методика досліджень комбінаційного розсіювання світла**

Сучасна методика досліджень комбінаційного (раманівського) розсіювання світла полягає в поєднанні лазерів, як джерел збудження спектрів, із чутливими детекторами випромінювання – CCD-матрицями. Використовуючи КРС спектроскопію при дослідженні напівпровідників можна: оцінити ступінь аморфізації або кристалізації; встановити структуру кристалів; визначити механічні напруження, оцінити розміри нанокристалів та величину електрон-фононої взаємодії.

У залежності від поставлених завдань спектри КРС реєструвалися на трьох різних спектрометрах: Horiba Jobin Yvon T64000, ДФС-24 та МДР-23. Мікрораманівські спектри вимірювалися в геометрії «зворотнього розсіювання, (англ. back scattering)» при кімнатній температурі на спектрометрі Horiba Jobin Yvon T64000, що оснащений охолодженою CCD-матрицею. Спектральна роздільна здатність при вимірюванні спектрів становила приблизно  $0,2 \text{ см}^{-1}$ . Спектри КРС збуджувались за допомогою випромінювання лазера Ar-Kr з довжинами хвиль  $\lambda = 488,0$  або  $514,5 \text{ нм}$ . Збуджуваче випромінювання фокусувалося на поверхню досліджених зразків

за допомогою мікроскопу Olympus 50x з лінзою ( $NA = 0,5$ ) в пляму з площею  $\sim 1 \text{ мкм}^2$ . Максимальна потужність лазерного випромінювання становила 10 мВт, при необхідності вона зменшувалася за допомогою нейтрального фільтра до 50%, 25%, 10% та 1% від вихідної. Відповідна густина потужності випромінювання на зразку варіювала від  $10^4$  до  $10^5 \text{ Вт/см}^2$ .

При необхідності отримати усереднену інформацію по поверхні досліджуваних зразків спектри КРС реєструвалися на подвійному дифракційному спектрометрі ДФС-24. Для збудження спектрів використовувалося випромінювання  $\text{Ar}^+$ -лазеру з довжиною хвилі 514,5 нм або He-Cd-лазеру з довжиною хвилі 442 нм. Збуджуюче випромінювання фокусувалося на поверхню досліджених зразків за допомогою об'єктиву в пляму з площею  $\sim 300 \text{ мкм}^2$ . Сигнал реєструвався охолодженим фотоелектронним помножувачем фірми Hamamatsu, що працює в режимі лічби фотонів. Геометрія експерименту – “на відбивання”. Спектральна роздільна здатність при вимірюванні спектрів становила  $\sim 0,5 \text{ см}^{-1}$ . Для точного визначення положення смуг КРС використовувалися, як репери, плазмові лінії  $\text{Ar}^+$ -лазеру або смуги неонові лампи з відомими частотами.

Інший спектрометр, на якому проводили реєстрацію раманівських спектрів в макроконфігурації, був монохроматор МДР-23, оснащений термоелектрично охолодженою CCD-матрицею «Andor». Збуджуюче випромінювання фокусувалося на поверхню досліджених зразків за допомогою об'єктиву в пляму з площею  $\sim 600 \text{ мкм}^2$ . Для збудження спектрів КРС використовувалося випромінювання твердотільних лазерів з довжинами хвиль 457 нм, 532 нм та 671 нм. Спектральна роздільна здатність змінювалася в залежності від довжини хвилі збуджуючого випромінювання від 2 до  $1 \text{ см}^{-1}$ . Всі вимірювання проводилися при кімнатній температурі.

### **Методика досліджень ЕПР**

ЕПР дослідження проводилися при кімнатній температурі за допомогою спектрометра "Radiopan" SE/X-2244 із 100 кГц модуляцією

магнітного поля. Зі спектрів ЕПР визначались концентрація спінів  $N_s$ , величина g-фактору та ширина ліній ЕПР. Точність визначення g-фактору складала  $\pm 2 \times 10^{-4}$ . Абсолютна точність визначення концентрації спінів  $N_s$  була  $\pm 50\%$ , а відносна точність визначення  $N_s$  від зразка до зразка становила  $\pm 20\%$ . Для визначення  $N_s$  використовувався реперний зразок  $\text{MgO: Cr}^{3+}$   $g = 1,9800$ , що дозволяло порівнювати g-фактори та інтенсивності спектрів ЕПР різних зразків. Точність вимірювання g-фактора становила  $\pm 0,0003$ , відносна похибка вимірювання інтенсивності була менше 3%. Експерименти по магнітній сприйнятливості проводились при кімнатній температурі за допомогою вібраційного магнітометра LDJ-9500.

### Висновки до розділу 1

Клас халькогенідних напівпровідників (сполуки з елементами Te, Se, S) відзначають, як перспективні матеріали з унікальними властивостями, які широко застосовують у лазерній техніці, оптоелектронних пристроях та телекомунікаціях. Зокрема, спектри оптичного поглинання / пропускання свідчать про високу прозорість халькогенідів у видимому, близькому та середньому ІЧ діапазонах.

Вводячи в склад кристалічних, склоподібних сплавів контрольовані домішки та індукуючи дефекти, можна змінювати локальну структуру та спектрально-оптичні характеристики твердих тіл. Тому важливим чинником в отриманні халькогенідних напівпровідників із заданими властивостями є очищення вихідних компонентів від неконтрольованих домішок та вдосконалення технології одержання стекол і кристалів.

Застосовуючи теорію випромінювальної та безвипромінювальної релаксації в 4f-оболонці іонів РЗМ розглянуто основні процеси, які відбуваються в люмінесцентних центрах. Досліджено та систематизовано фактори, що впливають на люмінесцентні властивості деяких халькогенідних матриць, які леговані іонами РЗМ. Наявні в літературних джерелах

експериментальні дані свідчать про значний вплив дефектів, домішок і неоднорідностей на процеси випромінювання світла в напівпровідниках.

Водночас аналіз літературних джерел свідчить, що цих даних недостатньо, щоб встановити механізм виникнення ФЛ в різних матрицях та шляхи підвищення її ефективності. Теоретична інтерпретація експериментальних досліджень спектрів фотолюмінесценції та оптичного поглинання в залежності від складу халькогенідної матриці потребує детального вивчення механізмів випромінюючих переходів. Крім того, автори досліджень в своїх працях не розкривають природу власних та індукованих зовнішніми чинниками дефектів, які мають пріоритетний вплив на люмінесцентні центри, що пов'язані з іонами РЗМ.

Отже, дослідження процесів поглинання / випромінювання світла в халькогенідних стеклах і кристалах, які леговані РЗМ, із розумінням зв'язку структури з оптичними властивостями, значно прискорить пошук нових ефективних люмінесцентних матеріалів.

## РОЗДІЛ 2

### СИНТЕЗ СТЕКОЛ, ВИРОЩУВАННЯ МОНОКРИСТАЛІВ ТА ОСОБЛИВОСТІ СТРУКТУРИ ЕРБІЙ-ЛЕГОВАНИХ ХАЛЬКОГЕНІДІВ

#### 2.1. Синтез стекол

Синтез стекол здійснювався із простих речовин з чистотою La, Er (99,9 мас.%), Ga, In, Ge (99,999 мас.%), Ag, Hg (99,99 мас.%), S, Se (99,997 мас.%) основного компонента. Для синтезу стекол загальна маса вихідних компонентів становила 3 г.

Ампули для синтезу промивали послідовно водно-содовим розчином, проточною водою, протравлювали концентрованою нітратною кислотою (60 хвилин), промивали дистильованою водою після чого обезводнювали в сушильній шафі. Вихідні компоненти були завантажені в кварцеві контейнери діаметром 9-15 мм (рис. 2.1), які вакуумували до залишкового тиску не менше ніж  $1,33 \cdot 10^{-2}$  Па. Для синтезу застосовували печі шахтного типу, які обладнані системою регулювання температури з точністю  $\pm 5$  К.

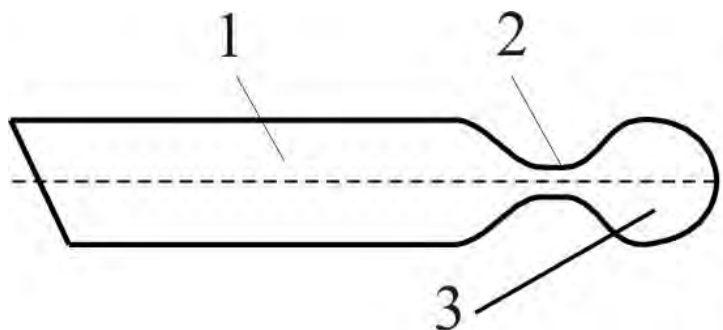


Рис. 2.1. Контейнер для синтезу стекол: 1 – циліндрична частина контейнера, 2 – перетяжка, 3 – грушовидна камера.

Синтез стекол системи  $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{--La}_2\text{S}_3\text{--Er}_2\text{S}_3$  проходив у такі етапи [119]:

- нагрів шихти з вихідними компонентами до 400 К зі швидкістю 10 К/год і витримка при цій температурі 48 годин;
- подальший нагрів до температури 720 К зі швидкістю 10 К/год і витримка 48 годин;

- подальший нагрів до максимальної температури 1420 К і витримка 2 години;
- охолодження шихти до температури 870 К зі швидкістю 20 К/год, після чого проводився гомогенізуючий відпал 300 годин;
- гартування зразків у 25 % розчині NaCl з подрібненим льодом.

В два етапи проводився синтез стекол системи  $\text{AgGaSe}_2 + \text{GeS}_2 \rightleftharpoons \text{AgGaS}_2 + \text{GeSe}_2$  та перерізу  $\text{Er}_2\text{S}_3 - \text{Ag}_{0,05}\text{Ga}_{0,05}\text{Ge}_{0,95}\text{S}_2$  [120]. На першому етапі проводився синтез в полум'ї киснево-газового пальника, щоб зв'язати елементарну сірку і запобігти розриву ампули при виникненні надлишкового тиску халькогену. Після цього ампули з попередньо синтезованими матеріалами поміщали в шахтну піч, яку нагрівали зі швидкістю 20 К/год до максимальної температури 1273 К. При цій температурі та при дії на зразки періодичної вібрації їх витримували 10 годин. Після цього відбувалось охолодження сплавів із швидкістю 10-20 К/год до температури 720 К із наступним гомогенізуючим відпалом впродовж 500 годин. Одержані зразки загартовували у 25 % розчині NaCl при кімнатній температурі.

При гартуванні ймовірним є процес розбризкування розплаву по стінках кварцового контейнера. Щоб запобігти цьому, а також для зменшення втрат за рахунок парової фази, використано спеціальну форму контейнера (рис. 2.1) з перетяжкою. Крім того, після попереднього зв'язування сірки проводилось термостатування верхньої частини контейнера шнуровим азбестом.

Основні етапи синтезу склоподібних сплавів систем  $\text{HgS} - \text{GeS}_2$  та  $\text{HgS} - \text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$  [121, 122] проводились наступним чином. Спочатку у вакуумованих кварцових ампулах в полум'ї киснево-газового пальника проводився нагрів шихти (складеної з компонент взятих з точністю до 0,00005 г) до повного протікання хімічної реакції, яка визначає зв'язування сірки з хімічними елементами, які входять до складу сплаву. Потім отримана суміш нагрівалася зі швидкістю 30-50 К/год до температури на 200 К вище

температури ліквідусу [123]. Після витримки зразків протягом 6 годин з періодичної дією на них вібрації розплав гартувався зануренням в 25% розчині NaCl, що знаходився при кімнатній температурі. Для покращення умов синтезу, температура верхньої частини контейнера підтримувалась дещо вищою (ізолювалась шнуровим азбестом) порівняно з основною частиною кварцового контейнера.

## 2.2. Вирощування монокристалів

Для вирощування монокристалів  $(\text{Ga}_{55}\text{In}_{45})_2\text{S}_{300}$ ,  $(\text{Ga}_{54,59}\text{In}_{44,66}\text{Er}_{0,75})_2\text{S}_{300}$  використані прості речовини, чистота яких вказана в попередньому параграфі, що описує синтез скла. Маса шихти з вихідними компонентами для росту монокристалів становила 10 г. Відповідно до діаграми стану системи  $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{--In}_2\text{S}_3$  (рис. 2.2) та термограм охолодження зразків розроблена методика та умови отримання монокристалів  $(\text{Ga}_{55}\text{In}_{45})_2\text{S}_{300}$ ,  $(\text{Ga}_{54,59}\text{In}_{44,66}\text{Er}_{0,75})_2\text{S}_{300}$  [124].

Для вирощування монокристалів використано розчин-розплавний метод. Вихідні сплави синтезовано при максимальній температурі 1200 К. У вакуумованому графітізованому кварцовому контейнері проводився ріст кристалів. Форма контейнера мала вигляд циліндра, а дно у вигляді конуса з перетяжкою, діаметр отвору якого становив 2 мм. Ріст монокристалів проходив у вертикальній двозонній печі, в якій досягалась максимальна температура 1200 К. Крім того, на фронті кристалізації градієнт температури становив 20 К/см. Ріст монокристалу зупиняли після проходження кристалізації 10 мм розплаву вздовж ампули. Надалі процес проходив у зворотному напрямі при розплавленні по довжині ампули 6,0-8,0 мм закристалізованого розплаву. Наступним етапом здійснювали відпал зразків протягом 100 годин. Після завершення відпалу вирощування монокристалу проводили при опусканні контейнеру зі швидкістю 5 мм/добу. На завершальному етапі росту обидві печі охолоджували із швидкістю 50-70 К/добу до температури 820 К. Одержаний монокристал відпалювали при

цій температурі протягом 100 годин. Надалі установку охолоджували до кімнатної температури в режимі виключеної печі.

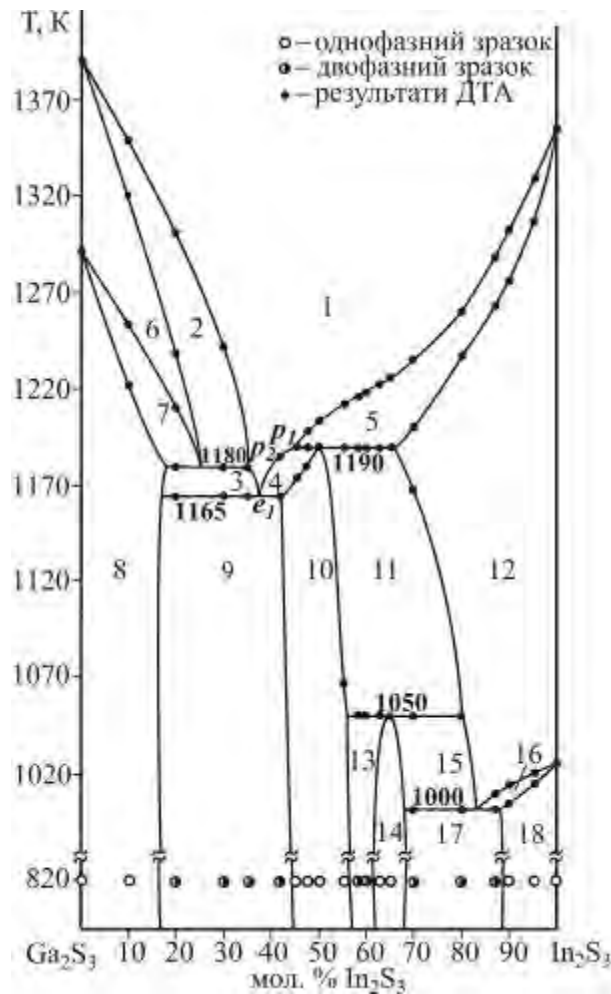


Рис. 2.2. Фазова діаграма стану системи  $\text{Ga}_2\text{S}_3$ - $\text{In}_2\text{S}_3$  [124]: 1 – L, 2 – L+ $\sigma$ , 3 – L+ $\delta$ , 4 – L+ $v$ , 5 – L+ $\lambda$ , 6 –  $\sigma$ , 7 –  $\sigma$ + $\delta$ , 8 –  $\delta$ , 9 –  $v$ + $\delta$ , 10 –  $v$ , 11 –  $v$ + $\lambda$ , 12 –  $\lambda$ , 13 –  $v$ + $\pi$ , 14 –  $\pi$ , 15 –  $\pi$ + $\lambda$ , 16 –  $\lambda$ + $\gamma$ , 17 –  $\pi$ + $\gamma$ , 18 –  $\gamma$  (де  $\sigma$  – тверді розчини на основі 2-БТМ  $\text{Ga}_2\text{S}_3$ ,  $\delta$  – 1-БТМ  $\text{Ga}_2\text{S}_3$ ,  $v$  –  $\text{GaInS}_3$ ,  $\pi$  –  $\text{Ga}_{0,7}\text{In}_{1,3}\text{S}_3$ ,  $\lambda$  – 2-БТМ  $\text{In}_2\text{S}_3$ ,  $\gamma$  – 1-БТМ  $\text{In}_2\text{S}_3$ ).

З області первинної кристалізації  $\text{LaGaS}_3$  розчин-розплавним методом вирощували монокристали  $(\text{Ga}_{70}\text{La}_{30})_2\text{S}_{300}$ ,  $(\text{Ga}_{69,75}\text{La}_{29,75}\text{Er}_{0,5})_2\text{S}_{300}$ , та  $(\text{Ga}_{69,5}\text{La}_{29,5}\text{Er})_2\text{S}_{300}$ . Аналізуюючи діаграму стану системи  $\text{La}_2\text{S}_3$ - $\text{Ga}_2\text{S}_3$  [125] (рис. 2.3) підібрано методику та умови отримання монокристалів. В розробленій технології росту монокристалів враховано результати



дослідження термограм при охолодженні зразків, за якими визначено температури переохолодження.

Синтез зразків стехіометричного складу  $(\text{Ga}_{70}\text{La}_{30})_2\text{S}_{300}$ ,  $(\text{Ga}_{69,75}\text{La}_{29,75}\text{Er}_{0,5})_2\text{S}_{300}$  та  $(\text{Ga}_{69,5}\text{La}_{29,5}\text{Er})_2\text{S}_{300}$  проводили при 1200 К у контейнері з графітізованими стінками. Перед графітізацією стінок його ретельно мили мильно-содовим розчином, полоскали дистильованою водою, в кінці травили плавиковою кислотою. У цьому ж контейнері проводили і вирощування монокристалу. Дно контейнера було у вигляді конуса, контейнер вакуумовувався до тиску  $1 \cdot 10^{-3}$  мм.рт.ст. і запаювався. Процес росту проходив у вертикальній двозонній печі. Максимальна температура росту 1200 К, з градієнтом температури на фронті кристалізації 20 К/см.

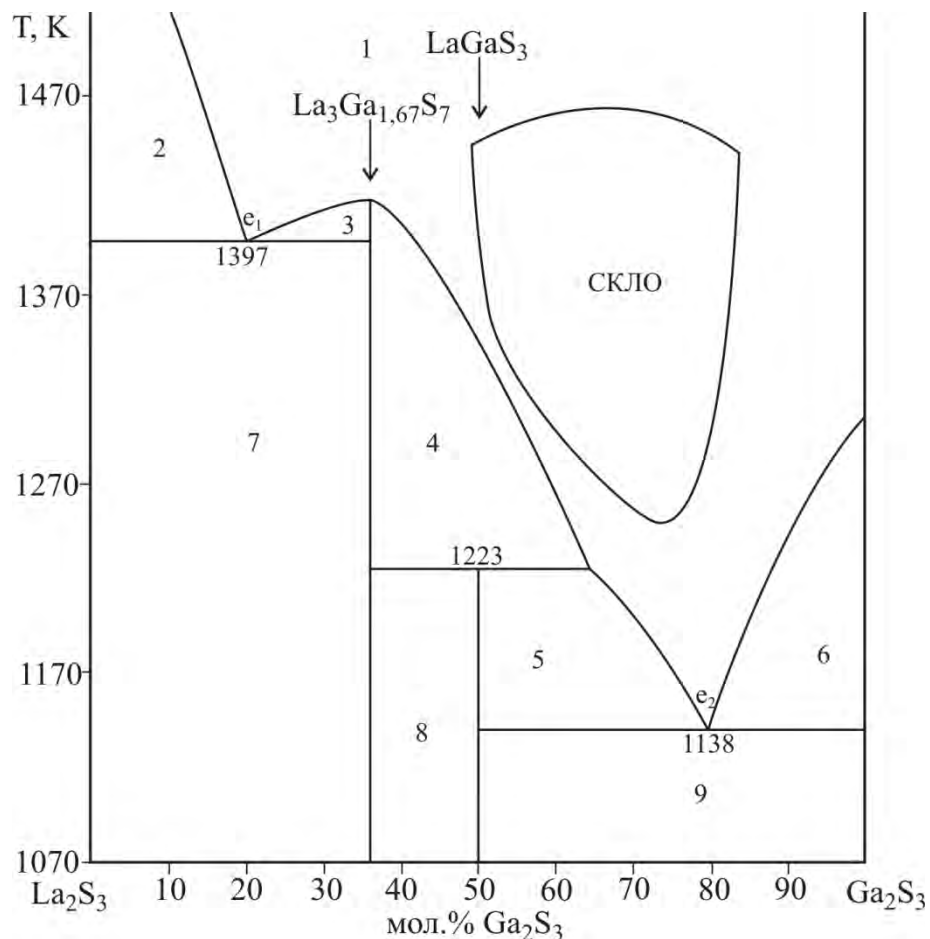


Рис. 2.3. Фазова діаграма стану системи  $\text{La}_2\text{S}_3$ - $\text{Ga}_2\text{S}_3$  [125]: 1 – L, 2 – L+ $\text{La}_2\text{S}_3$ , 3,4 – L+ $\text{La}_3\text{Ga}_{1,67}\text{S}_7$ , 5 – L+ $\text{LaGaS}_3$ , 6 – L+ $\text{Ga}_2\text{S}_3$ , 7 –  $\text{La}_2\text{S}_3$ + $\text{La}_3\text{Ga}_{1,67}\text{S}_7$ , 8 –  $\text{LaGaS}_3$ + $\text{La}_3\text{Ga}_{1,67}\text{S}_7$ , 9 –  $\text{Ga}_2\text{S}_3$ + $\text{LaGaS}_3$ .

Після розплавлення шихти, ампулу опускали з максимальною швидкістю до досягнення її дном температури переохолодження. Після кристалізації 10 мм розплаву, ампулу зупиняли і, рухаючи її в зворотному напрямі, розплавляли 6,0-8,0 мм закристалізованого зразка. Далі відпалювали його протягом 120 годин. Наступним етапом здійснювали вирощування зразка при швидкості опускання ампули 7 мм/добу. Після завершення процесу обидві печі охолоджували до 820 К зі швидкістю 60-70 К/добу, після чого відпалювали отриманий монокристал протягом 120 годин. Охолоджували установку в режимі виключеної печі.

Схема установки за допомогою якої проводилось вирощування монокристалів та ростовий контейнер зображені на рис. 2.4. За допомогою

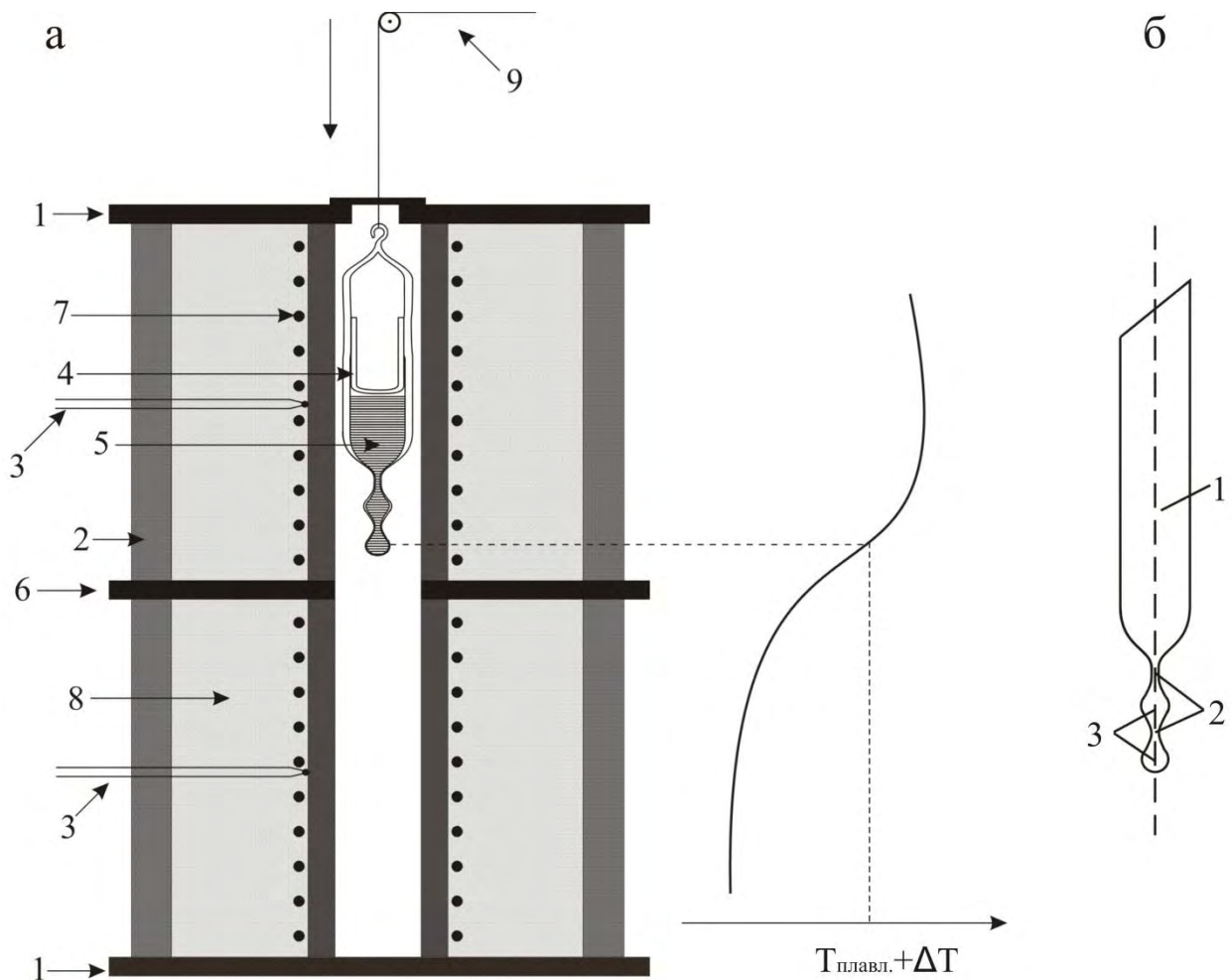


Рис. 2.4 а. Схема ростової установки та контейнера для одержання монокристалів [126]: 1 – металевий флянець, 2 – асбесто-цементний кожух,

3 – Pt/Pt-Rh-термопара, 4 – ростовий контейнер, 5 – розплав, 6 – металевий диск, 7 – нагрівник, 8 – термоізолятор, 9 – блок для переміщення ампули;

2.4 б. Ростовий контейнер: 1 – циліндрична частина контейнера, 2 – перетяжки для відбору зародків, 3 – грушеподібні камери.

високоточних регуляторів в зоні росту монокристалів підтримували сталу температуру з точністю  $\pm 0,5$  К.

Для підвищення ймовірності отримання одного монокристалу використано форму контейнера із двома грушеподібними камерами (рис. 2.4 б), які з'єднані «шийкою». Це дозволяє виростити один монокристал великого розміру в циліндричній частині контейнера.

Зміну градієнта в зоні кристалізації зі швидкістю в межах 3-5 К/мм в різних зонах нагрівника забезпечував незалежний регулятор температури. Швидкість вирощування становила 2 мм/добу. Переміщуючи контейнер зі зразком у вертикальній площині та залишаючи нагрівник фіксованим, змінювали положення зони кристалізації в кварцовій ампулі.

### **2.3. Рентгеноструктурне дослідження сплавів системи HgS–GeS<sub>2</sub>**

Основні фізико-хімічні властивості халькогенідних сплавів обумовлені структурою склоутворюючої матриці. Дифракційні методи безпосередньо визначають особливості структури стекол в ближньому та середньому порядках, встановлюючи просторовий розподіл густини атомів.

Важливою особливістю халькогенідних стекол є те, що при введенні деяких домішок (наприклад бісмута, платини або золота [127-129]) змінюється локальна структура скла, впливаючи при цьому на оптичні, люмінесцентні та електричні властивості. Введення модифікуючих домішок до халькогенідних стекол, які достатньо добре вивчені, може започаткувати методику одержання халькогенідів із прогнозованими властивостями. До прикладу, встановити закономірності зміни структури та властивостей дисульфиду германію можна, якщо до нього додати модифікатор, який здатен

утворити широку область склування. Скло на основі  $\text{GeS}_2$  має насичені ковалентні зв'язки, тому введення низької концентрації модифікатора не може суттєво вплинути на структуру та його фізичні властивості. За технологією швидкого гартування [130] ми отримали широку область склування при введенні (0-50) мол.%  $\text{HgS}$  до  $\text{GeS}_2$ .

Методом рентгеноструктурного аналізу ми дослідили стекла системи  $(x)\text{HgS}-(1-x)\text{GeS}_2$  при  $x=50, 42, 40, 35, 30, 20, 10, 0$  [121]. Дослідження проводилось при фокусуванні рентгенівських променів за геометрією Брега-Брентано на дифрактометрі ДРОН 4-13. Опромінення стекол проводилось рентгенівськими променями із довжиною хвилі  $K_\alpha=1,54178 \text{ \AA}$ , із кроком сканування –  $0,1^\circ$ , час опромінення (експозиція) – 10 с.

Для отримання можливості порівняння дифрактограм зразків, які опромінювались іншою довжиною хвилі спектри розсіювання рентгенівських променів подано в s-просторі (рис. 2.5). В інтервалі хвильового вектора  $0,8 - 7 \text{ \AA}^{-1}$  для всіх зразків чітко виділяються три основні максимуми. Для

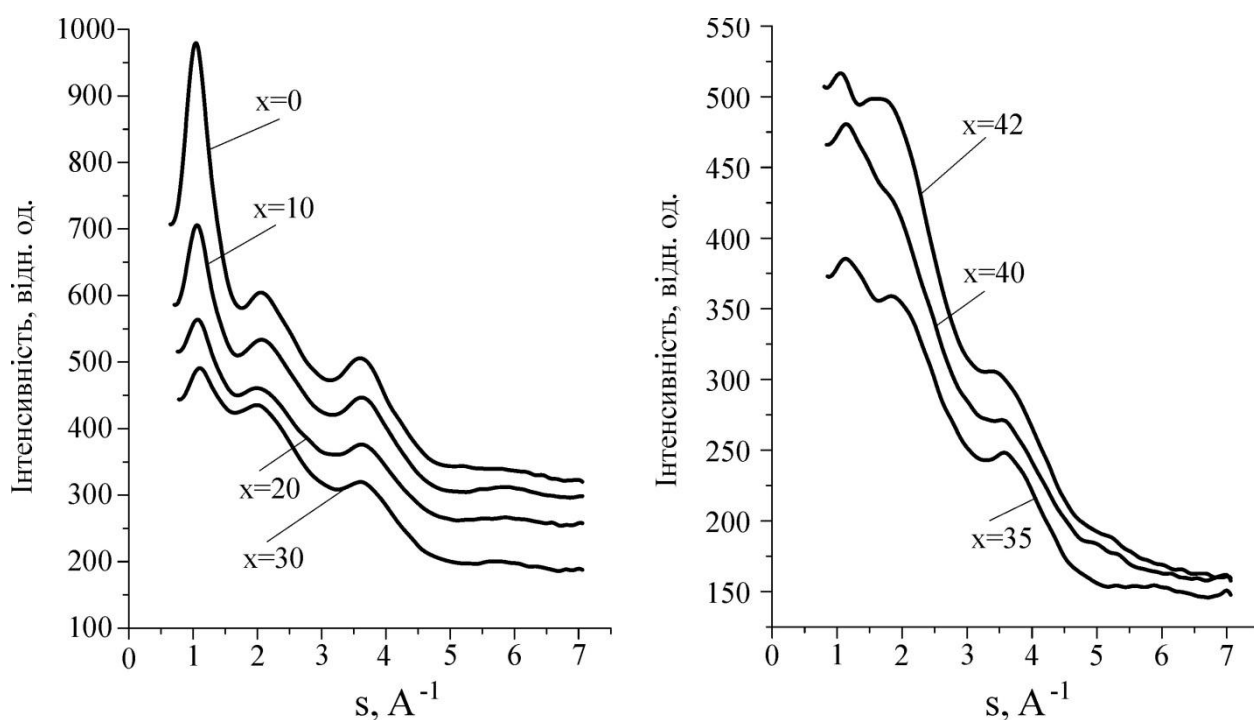


Рис. 2.5. Інтенсивність розсіювання рентгенівських променів в стеклах системи  $\text{HgS}-\text{GeS}_2$ .

склоподібного сплаву  $\text{GeS}_2$  характерним є інтенсивний перший дифракційний максимум, який розташований при  $s=1,042 \text{ \AA}^{-1}$ . Додавання модифікатора  $\text{HgS}$  приводить до зміщення цього максимуму до більших значень  $s$  та зменшення інтенсивності. Такі зміни в межах першої координаційної сфери відбуваються в концентраційному інтервалі (0-30) мол.%  $\text{HgS}$  (рис. 2.5), що означає деяке розпорядкування структури скла модифікуючою домішкою  $\text{HgS}$ . Зауважимо, що криві інтенсивності розсіяних рентгенівських променів значно змінюються в стеклах, в яких концентрація модифікатора є велика ((35-50) мол.%  $\text{HgS}$ ).

Такі трансформаційні зміни можуть бути пов'язані з утворенням в структурі скла нової фази. Тому ми порівняли дифрактограми скла  $\text{GeS}_2$ , сплаву 50 мол.%  $\text{HgS}$  – 50 мол.%  $\text{GeS}_2$  та сполуки  $\text{Hg}_4\text{GeS}_6$  (рис. 2.6).

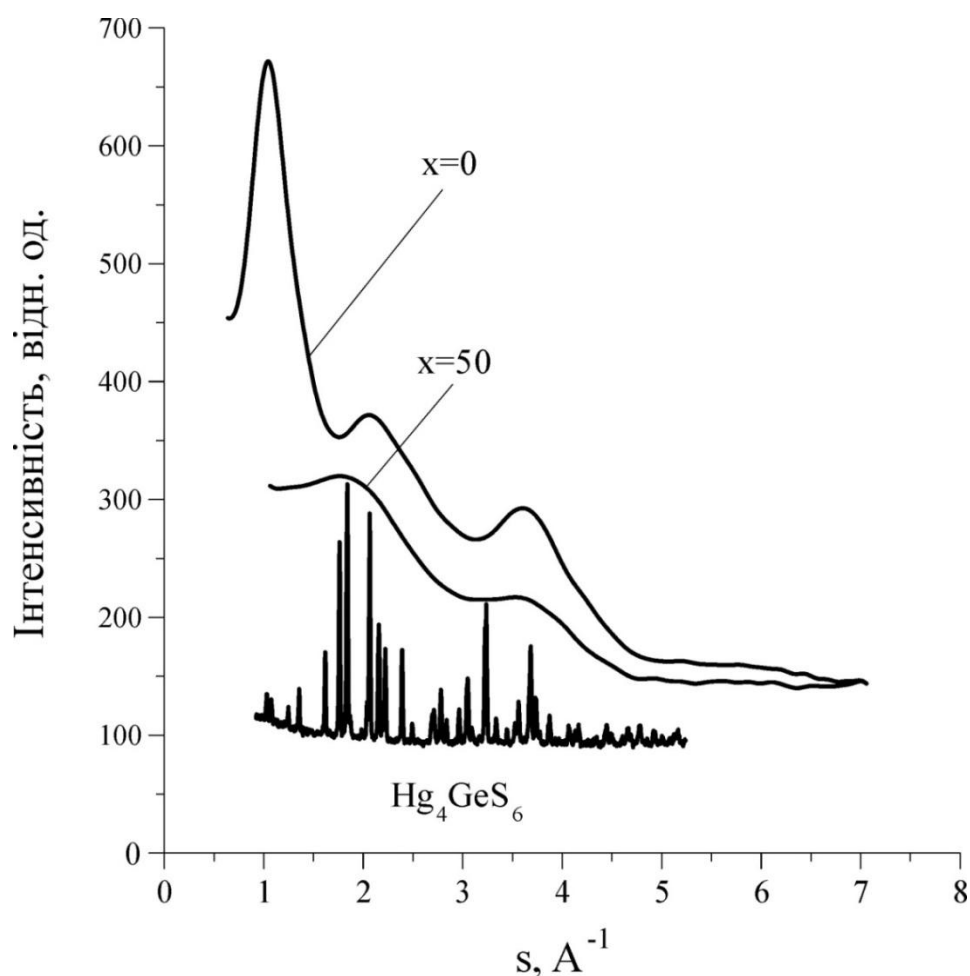


Рис. 2.6. Порівняння рентгенограм кристалічної сполуки  $\text{Hg}_4\text{GeS}_6$  та стекл системи  $\text{HgS}$ – $\text{GeS}_2$ .

Рентгенограма цієї кристалічної сполуки взято з роботи [131]. Згідно із діаграмою стану системи  $\text{HgS-GeS}_2$  [132] в концентраційному інтервалі (0-42) мол.%  $\text{HgS}$  відбувається первинна кристалізація структурних одиниць на основі  $\text{GeS}_2$  і вторинно –  $\text{Hg}_4\text{GeS}_6$ . Зауважимо, що подвійній евтектичній точці відповідає сплав 44 мол.%  $\text{HgS}$  – 46 мол.%  $\text{GeS}_2$ . Збільшення вмісту модифікаційної домішки  $\text{HgS}$  приводить до змін у порядку кристалізації.

Із рис. 2.6 бачимо, що положенням максимумів скла 50 мол.%  $\text{HgS}$  – 50 мол.%  $\text{GeS}_2$  узгоджуються з найінтенсивнішими рефlekсами сполуки  $\text{Hg}_4\text{GeS}_6$ . Дифрактограму сплаву із вмістом 50 мол.%  $\text{HgS}$  можна подати, як парціальну суму дифрактограм отриманих для сполуки  $\text{Hg}_4\text{GeS}_6$  і скла  $\text{GeS}_2$ . Це свідчить, що склоутворююча матриця, в яку введено максимальний вміст модифікатора  $\text{HgS}$  містить мікрообласті сполуки  $\text{Hg}_4\text{GeS}_6$ .

На рис. 2.7 подано криві радіального розподілу атомної густини  $G(r)$ , які отримано інтегральним перетворенням Фур'є та за допомогою кривих

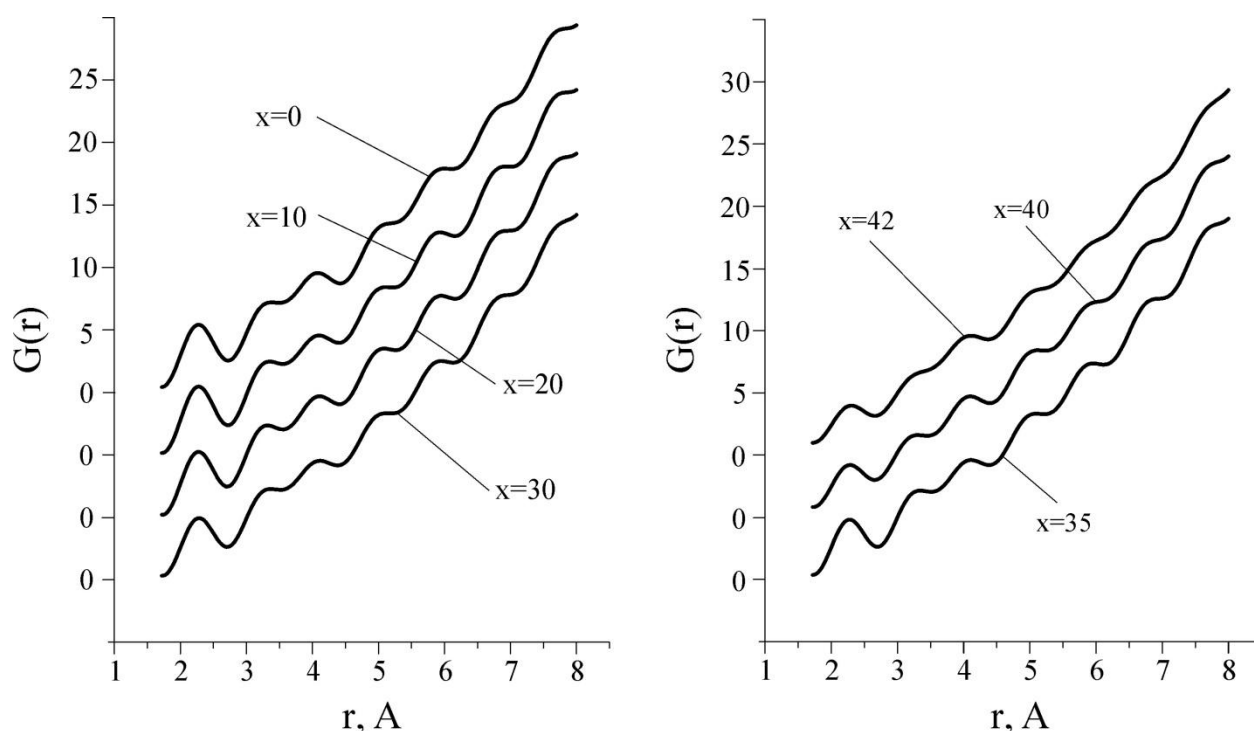


Рис. 2.7. Криві радіального розподілу атомної густини стекел системи  $\text{HgS-GeS}_2$  ( $x$  – мол.%  $\text{HgS}$ ).

інтенсивності розсіювання рентгенівського випромінювання [133-135]:

$$G(r) = 4\pi r^2 \rho_0 + \frac{2r}{\pi} \int_{s_{min}}^{s_{max}} s \cdot i(s) \cdot e^{-\alpha^2 s^2} \cdot \sin(rs) ds \quad (2.1)$$

де:  $i(s)$  – залежність інтенсивності розсіювання рентгенівського випромінювання від хвильового вектора;  $e^{-\alpha^2 s^2}$  – температурний фактор, який становить  $\alpha^2 = 0,014$  для досліджених зразків;  $\rho_0$  – середня атомна густина, в якій враховано парціальний вклад від кожного сорту атома.

Сталу  $\alpha^2$  вибрано з тієї умови, що  $i(s) \cdot e^{-\alpha^2 s^2}$  дорівнює 0,1 від початкового значення, коли хвильовий вектор  $s = s_{max}$ . При обчисленні  $i(s)$  було враховано: поправку на поляризацію, некогерентне розсіювання променів, а також функцію атомного розподілу  $f^2$  відповідно до парціального вкладу різних сортів атомів.

На основі розрахованих кривих радіального розподілу оцінено відстані від вибраного атома до найближчих сусідів ( $R_1$ ,  $R_2$ ) в межах першої та другої координаційних сфер. За розташуванням перших максимумів функції  $G(r)$  визначено  $R_1$ ,  $R_2$ , а площа, окреслена кривою першого максимуму, визначає координаційні числа ( $A_1$ ) в межах першої координаційної сфери (таблиця 2.1). Як видно з таблиці, при зміні компонентного складу в першій координаційній сфері ( $R_1=2,22 \text{ Å}$ ) міжатомна відстань, в межах похибки, не

Таблиця 2.1.

Середні міжатомні відстані та координаційні числа стекол системи  $\text{HgS-GeS}_2$

мол.% HgS	42	40	35	30	20	10	0
$R_1, (\pm 0,01) \text{ Å}$	2,21	2,21	2,22	2,22	2,22	2,22	2,22
$R_2, (\pm 0,01) \text{ Å}$	3,19	3,17	3,22	3,23	3,22	3,24	3,24
$A_1 (\pm 0,02)$	2,69	2,73	2,98	3,04	3,12	3,27	3,38

зазнає змін. Отримані результати добре узгоджуються із дослідженнями інших авторів [136, 137], які проводили вимірювання методами рентгенографії та нейтронографії. Розраховані міжатомні відстані  $R_1$  характерні для взаємодій Ge–S в тетрадрах  $\text{GeS}_4$  [136, 137]. Отже, склоутворююча матриця модифікована домішкою HgS є достатньо стабільною в межах першої координаційної сфери і є структурно близькою до «чистого»  $\text{GeS}_2$ . Зауважимо, що середні міжатомні відстані в межах другої координаційної сфери зменшуються при додаванні HgS. Відомо [136, 137], що для цієї координаційної сфери значення  $R_1=3,24 \text{ \AA}$  (згідно таблиці 2.1) відповідає взаємодіям S–S у склі  $\text{GeS}_2$ . Проведені дослідження вказують, що домішка HgS впливає на структурну неупорядкованість склоутворюючої матриці, яка створена на основі тетраедрів  $\text{GeS}_4$ . Про це свідчить зниження інтенсивності розсіяних рентгенівських променів, а також збільшення величини структурних параметрів  $A_1$  та  $R_2$ .

#### 2.4. Склоутворення та аналіз структури стекол системи $\text{AgGaSe}_2+\text{GeS}_2\rightleftharpoons\text{AgGaS}_2+\text{GeSe}_2$

Для визначення структури твердих тіл використовують дифракційні методи, які ґрунтуються на проходженні хвиль або частинок через кристалічну чи аморфну (склоподібну) речовину, що являє собою своєрідну дифракційну решітку. За дифракційною картиною отриманою методом рентгенографії, електроннографії та нейтронографії можна характеризувати структурний стан речовини. Рентгенівське випромінювання взаємодіє, головним чином, з електронними оболонками атомів, тому дифракційна картина пов'язана з розподілом електронної густини. Отже, рентгенографія, як дифракційний метод, найкраще підходить для дослідження та порівняння структурних особливостей кристалічних / аморфних твердих тіл і є одним із найефективніших критеріїв достовірності.

В потрійній взаємній системі  $\text{AgGaSe}_2+\text{GeS}_2\rightleftharpoons\text{AgGaS}_2+\text{GeSe}_2$  проведено дослідження границь області склоутворення. Варіації складу



стекол можуть привести до значних локальних змін структури, оптичних та електричних властивостей. В залежності від співвідношення S і Se, методом дифракції рентгенівських променів, досліджено структуру стекел системи  $\text{AgGaSe}_2 + \text{GeS}_2 \rightleftharpoons \text{AgGaS}_2 + \text{GeSe}_2$ .

Дифрактограми склоподібних сплавів (рис. 2.8) дозволили визначити

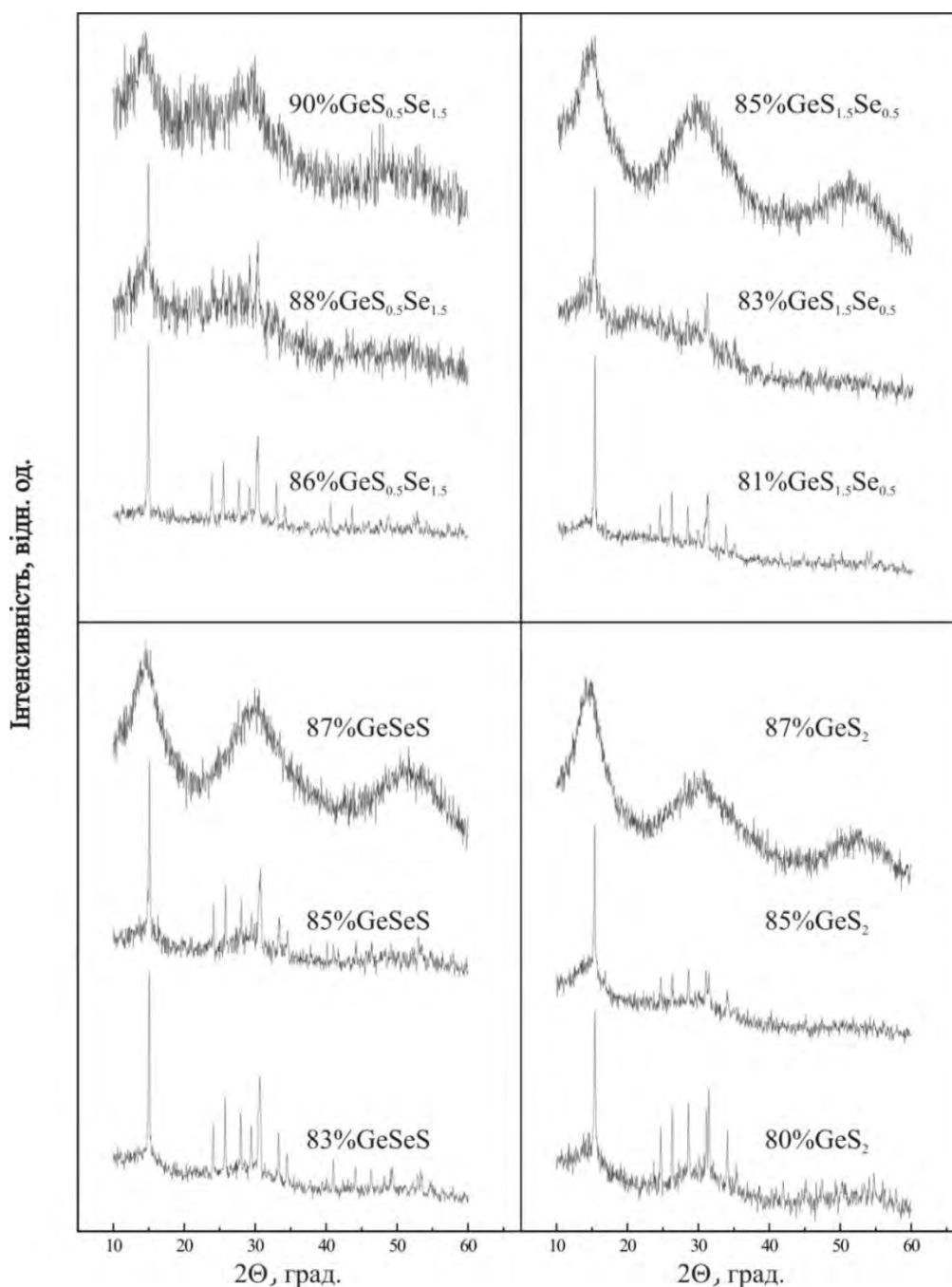


Рис. 2.8. Дифрактограми стекел системи  $\text{AgGaSe}_2 + \text{GeS}_2 \rightleftharpoons \text{AgGaS}_2 + \text{GeSe}_2$  [120].

межі області склування. Поява гострих рефлексів свідчить, що в аморфному середовищі виникають кристалічні включення, тому такий сплав являє собою скло-кристал. Аналізуючи результати власних досліджень [120] та літературні джерела [138] встановлено межі області склування сплавів (рис. 2.9). Протяжність області склування паралельна стороні  $\text{GeS}_2\text{--GeSe}_2$ , що обумовлено доброю склоутворюючою здатністю обох компонент.

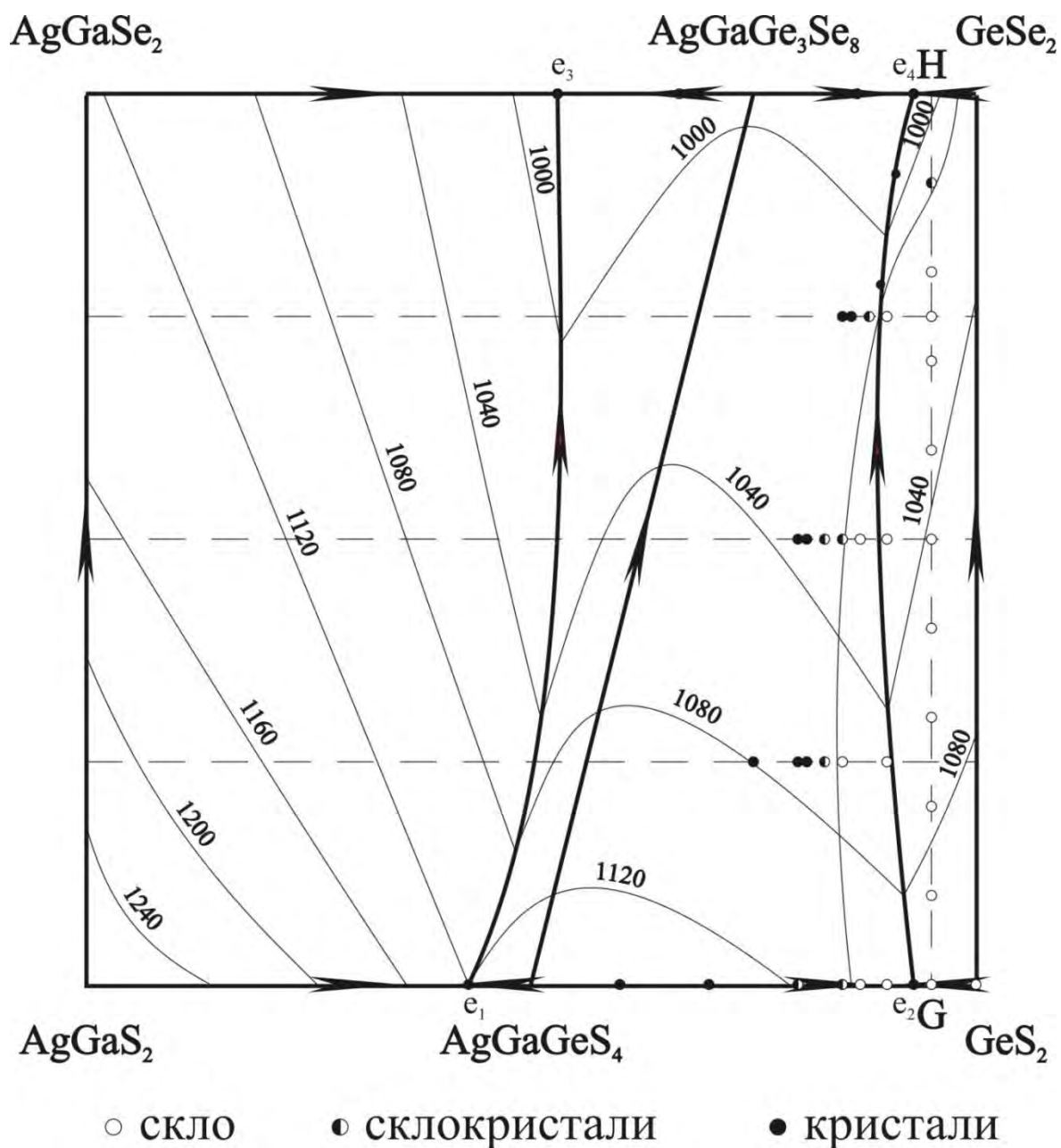


Рис. 2.9. Проекція поверхні ліквідусу та область склування системи  $\text{AgGaSe}_2 + \text{GeS}_2 \rightleftharpoons \text{AgGaS}_2 + \text{GeSe}_2$  [120].

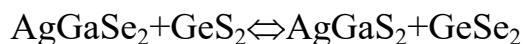
Області склоутворення вздовж досліджуваних перерізів становлять: 98-100 моль%  $\text{GeSe}_2$  уздовж перерізу  $\text{AgGaSe}_2\text{--GeSe}_2$ , 84-100 моль%  $\text{GeSe}_{0,5}\text{S}_{1,5}$  уздовж перерізу  $\text{AgGaSe}_{0,5}\text{S}_{1,5}\text{--GeSe}_{0,5}\text{S}_{1,5}$ , 84-100 моль%  $\text{GeSeS}$  уздовж перерізу  $\text{AgGaSeS--GeSeS}$ , 90-100 моль%  $\text{GeSe}_{1,5}\text{S}_{0,5}$  уздовж перерізу  $\text{AgGaSe}_{1,5}\text{S}_{0,5}\text{--GeSe}_{1,5}\text{S}_{0,5}$ , 86-100 моль%  $\text{GeS}_2$  уздовж перерізу  $\text{AgGaS}_2\text{--GeS}_2$ .

В таблиці 3.2 подано компонентний склад стекол в мольних та атомних відсотках, які синтезовано по перерізу Н-Г (рис. 3.6). В роботах інших авторів [139-141] досліджено властивості халькогенідних стекол залежно від зміни концентрації катіонної компоненти. Як бачимо з таблиці 2.2. і рис. 2.9 найбільша протяжність склування в напрямку Н-Г, в якому відбувається заміна аніонів в склоутворюючій матриці з Se на S при незмінному вмісту (Ge, Ga, Ag) катіонних компонент.

На рис. 2.10 подано графіки залежності інтенсивності розсіювання рентгенівських променів від хвильового вектора. Для кожного сплаву

Таблиця 2.2

Компонентний склад стекол потрійної взаємної системи



мол. %			ат. %				
$\text{AgGaS}_2$	$\text{GeS}_2$	$\text{GeSe}_2$	Ge	Ga	Ag	Se	S
5	95	-	31,2	1,6	1,6	0,0	65,6
5	85	10	31,2	1,6	1,6	6,6	59,0
5	75	20	31,2	1,6	1,6	13,1	52,5
5	65	30	31,2	1,6	1,6	19,7	45,9
5	55	40	31,2	1,6	1,6	26,2	39,4
5	45	50	31,2	1,6	1,6	32,8	32,8
5	35	60	31,2	1,6	1,6	39,4	26,2
5	25	70	31,2	1,6	1,6	45,9	19,7
5	15	80	31,2	1,6	1,6	52,5	13,1

На рис. 2.10 подано графіки залежності інтенсивності розсіювання рентгенівських променів від хвильового вектора. Для кожного сплаву характерними є три основні максимуми. Перший дифракційний максимум є найінтенсивніший, для якого значення хвильового вектора становить  $s=1,08 \text{ \AA}^{-1}$ . Збільшення вмісту Se приводить до зміщення першого дифракційного максимуму. В сплавi при  $x=13,1$  (рис. 2.10) значення хвильового вектора для нього становить  $1,33 \text{ \AA}^{-1}$ . Отже, в межах першої координаційної сфери відбуваються структурні зміни в склоутворюючій матриці, які пов'язані зі зменшенням S (іонний радіус  $r=1,84 \text{ \AA}$  [142]) і заміщенням на Se (іонний радіус  $r=1,98 \text{ \AA}$  [142]).

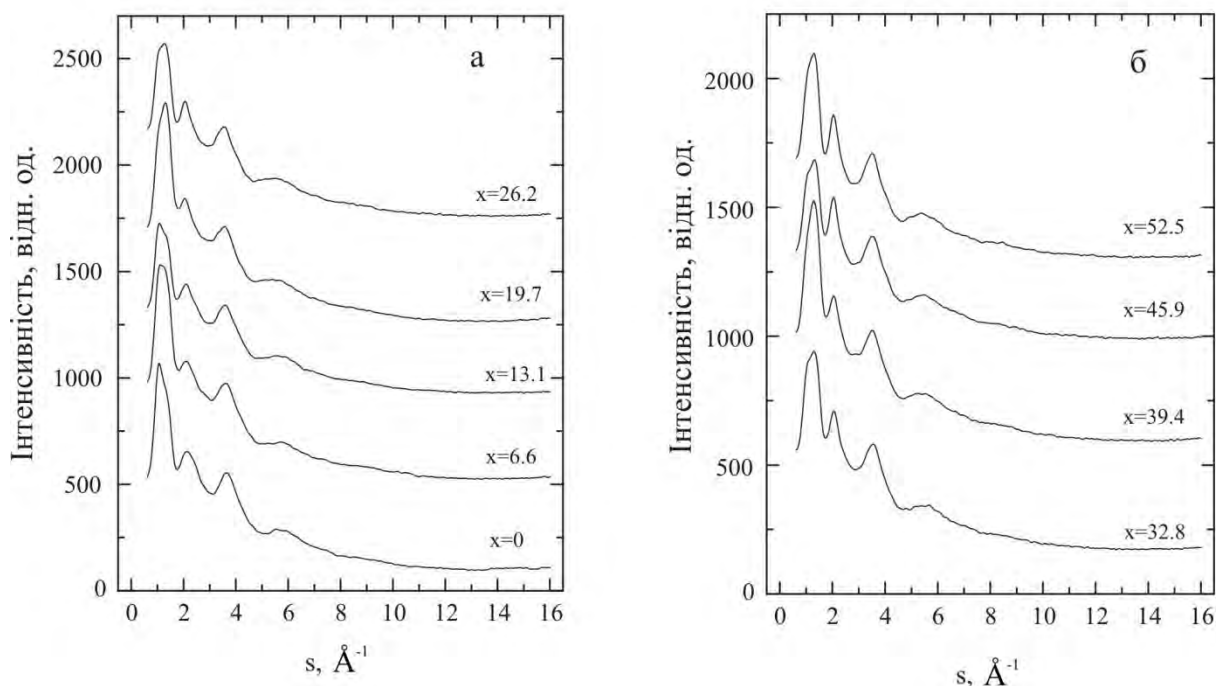


Рис. 2.10. Інтенсивність розсіювання рентгенівських променів в стеклах системи  $\text{AgGaSe}_2 + \text{GeS}_2 \rightleftharpoons \text{AgGaS}_2 + \text{GeSe}_2$  ( $x$  – ат. % Se).

За методикою, що описана в розділі «Рентгеноструктурне дослідження сплавів системи  $\text{HgS}-\text{GeS}_2$ » розраховано функцію радіального розподілу  $G(r)$  атомної густини сплавів. Отримані результати подано у вигляді графіків (рис. 2.11). Максимуми функціональних залежностей  $G(r)$  визначають середні значення відстаней від вибраного атома до найближчих

сусідніх атомів. В зразку, в якому відсутній Se (рис. 2.11 а,  $x=0$ ) чітко виділена перша координаційна сфера розташована на відстані 2,22 Å, що є характерним для стекол, які складаються з тетраедрів  $[\text{GeS}_{4/2}]$  [134].

Такі міжатомні відстані відповідають гетерополярним взаємодіям Ge–S [134, 137, 139]. В межах першої координаційної сфери на основному максимумі існує наплив зліва. Це може вказувати на присутність зв'язків Ge–O, пов'язаних з атомами кисню [143], які неконтрольовано потрапили в сплав з парової фази під час синтезу. Введення Se приводить до розмиття основного максимуму і при подальшому збільшенні цієї компоненти розщеплює його надвоє. При значеннях селену 6,6–13,1 ат. % положення розщепленого максимуму – 2,52 Å. Вважаємо, що цей максимум утворений накладанням двох піків, що відповідають взаємодіям: Ag–S (2,58–2,63 Å [139, 144]), Ge–Se (2,36 Å [145]) і залежить від співвідношення між Se та S.

Подальша заміна S на Se приводить до зміщення обох максимумів в першій координаційній сфері, внаслідок чого середня міжатомна відстань

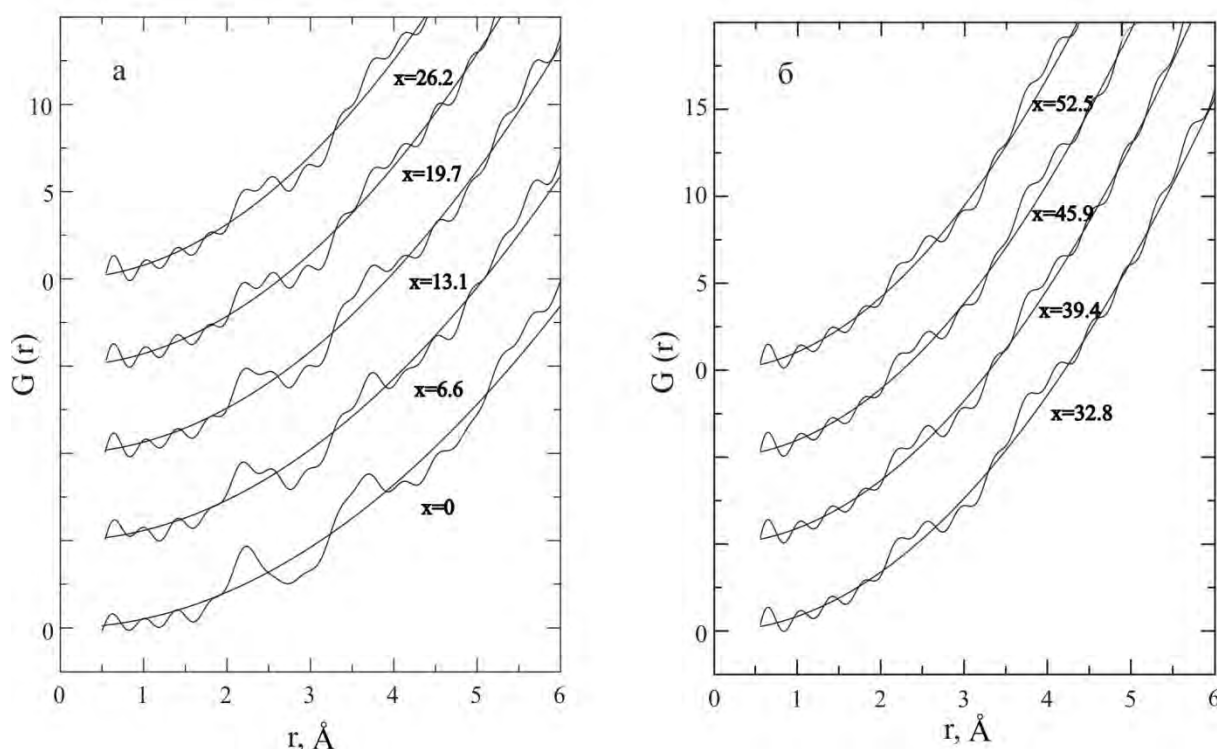


Рис. 2.11. Радіальний розподіл атомної густини стекол системи  $\text{AgGaSe}_2 + \text{GeS}_2 \rightleftharpoons \text{AgGaS}_2 + \text{GeSe}_2$  ( $x$  – ат. % Se).

зростає до 2,27 Å і 2,58 Å для першого та для другого піку, відповідно. Очевидно, що зміщення максимумів пов'язано із зростанням кількості зв'язків, які виникають з участю Se, а саме: Ag–Se, Ge–Se. Середня міжатомна відстань для них є більшою, як для відповідних зв'язків: Ag–S, Ge–S [137, 139].

На відстані  $r=3,1-3,9$  Å знаходиться друга координаційна сфера, що проявляється у вигляді широкого несиметричного максимуму. В межах від 3,4 до 3,6 Å розташований наплив злівої сторони (рис. 3.8,  $x=0-26,2$ ). Згідно із літературними джерелами він виникає внаслідок взаємодій S–S і міжатомних відстаней 3,55 Å [134]. Для сплаву без селену (спектр  $x=0$ ) середня міжатомна відстань в межах другої координаційної сфери рівна 3,7 Å і при додаванні Se зростає, досягаючи при  $x=32,8$  значень 3,81 Å. Подальше збільшення халькогену в складі сплаву приводить до розмиття цього максимуму. Широкий максимум у другій координаційній сфері означає структурне розпорядкування, що обумовлено взаємодіями Ag–Ge (3,69–3,73 Å [143]), а також: Se–Se (3,89 Å [141]), Ag–Ag (3,7 Å [139]), які внаслідок просторової близькості важко відрізнити.

Дослідження радіального розподілу атомної густини стекол системи  $\text{AgGaSe}_2 + \text{GeS}_2 \rightleftharpoons \text{AgGaS}_2 + \text{GeSe}_2$  показало, що перша координаційна сфера є добре розвинена і обумовлена тетраедрами  $\text{GeS}_{4/2}$ . Заміна сульфору на халькоген із більшим іонним радіусом приводить до зменшення кількості взаємодій типу Ge–S і зростання взаємозв'язків Ge–Se, а також до деякого розпорядкування структури склоутворюючої сітки, утвореної на основі тетраедрів  $\text{GeS}_{4/2}$ .

## 2.5. Кристалічна структура сполук $(\text{Ga}_{55}\text{In}_{45})_2\text{S}_{300}$ , $(\text{Ga}_{54,59}\text{In}_{44,66}\text{Er}_{0,75})_2\text{S}_{300}$ та $(\text{Ga}_{70}\text{La}_{30})_2\text{S}_{300}$ , $(\text{Ga}_{69,75}\text{La}_{29,75}\text{Er}_{0,5})_2\text{S}_{300}$ .

### Кристалічна структура $(\text{Ga}_{55}\text{In}_{45})_2\text{S}_{300}$ та $(\text{Ga}_{54,59}\text{In}_{44,66}\text{Er}_{0,75})_2\text{S}_{300}$

Монокристали  $(\text{Ga}_{55}\text{In}_{45})_2\text{S}_{300}$ ,  $(\text{Ga}_{54,59}\text{In}_{44,66}\text{Er}_{0,75})_2\text{S}_{300}$  отримано розчин-розплавним методом (детально описано у розділі «Вирощування

монокристалів») із врахуванням фазової діаграми системи  $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{--In}_2\text{S}_3$  [124, 146]. В. Крамером та Р. Нітше [147] досліджено особливості кристалічних фаз для цієї системи, а також наявність гексагонально-ромбоедричної симетрії. В системі  $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{--In}_2\text{S}_3$  встановлено існування сполук і вирощено монокристали  $\text{GaInX}_3$ , де  $X = \text{S}, \text{Se}$  [148]. Крім того, детально досліджена їх кристалічна структура і встановлено, що шаруваті кристали на основі  $\text{GaInX}_3$  мають гексагональну симетрію і просторову групу  $\text{P6}_1$  з координаційним числом  $Z=6$ .

З середніх частин монокристалів  $(\text{Ga}_{55}\text{In}_{45})_2\text{S}_{300}$  та  $(\text{Ga}_{54,59}\text{In}_{44,66}\text{Er}_{0,75})_2\text{S}_{300}$  отримано порошкові проби і знято дифрактограми (рис. 2.12). Крок сканування становив  $0,05^\circ$ , а час експозиції – 23 с та 27 с для

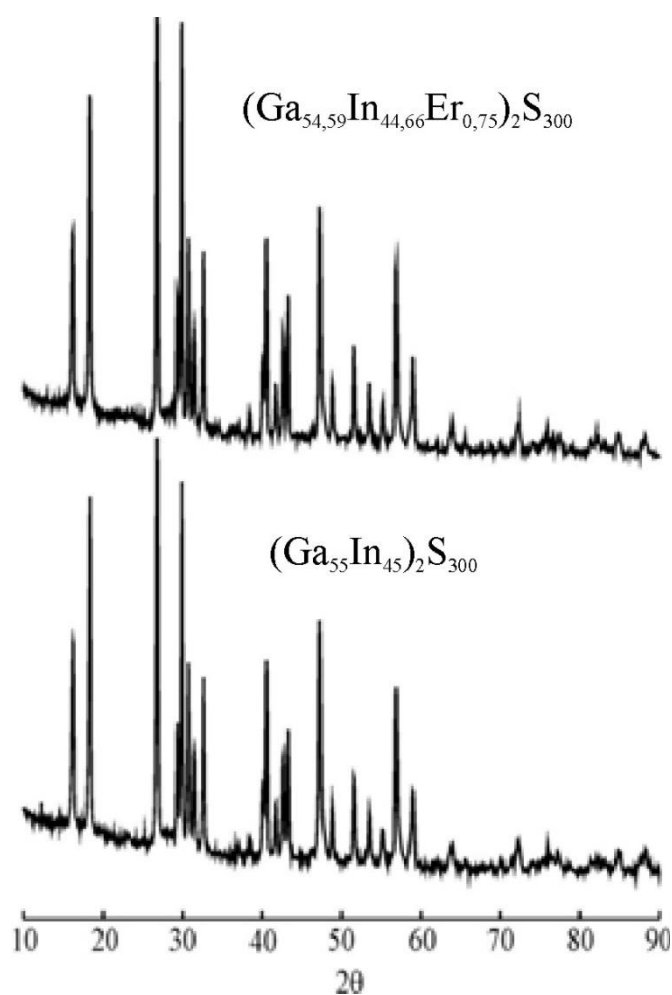


Рис. 2.12. Дифрактограми монокристалів  $(\text{Ga}_{55}\text{In}_{45})_2\text{S}_{300}$ ,  $(\text{Ga}_{54,59}\text{In}_{44,66}\text{Er}_{0,75})_2\text{S}_{300}$ .

монокристалу, що нелегований і легований ербієм, відповідно. Зразки були проіндексовані гексагональною симетрією та пр. гр.  $R\bar{6}_1$ . Дослідження показали відсутність інших фаз, за винятком  $\alpha$ -фази  $\text{GaInS}_3$ . Зауважимо, що для кристалів, які леговані ербієм, спостерігається збільшення значень параметрів решітки відносно нелегованого зразка:  $(\text{Ga}_{55}\text{In}_{45})_2\text{S}_{300}$   $a=0,6655(2)$  нм,  $c=1,7932(4)$  нм і  $(\text{Ga}_{54,59}\text{In}_{44,66}\text{Er}_{0,75})_2\text{S}_{300}$   $a=0,6657(3)$  нм,  $c=1,7962(4)$  нм [124].

На рис. 2.13 представлено СЕМ-зображення поверхонь кристалів  $(\text{Ga}_{55}\text{In}_{45})_2\text{S}_{300}$  та  $(\text{Ga}_{54,59}\text{In}_{44,66}\text{Er}_{0,75})_2\text{S}_{300}$ . Методом енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії (ЕДС-аналіз) підтверджено хімічний склад вирощених монокристалів (рис. 2.14).

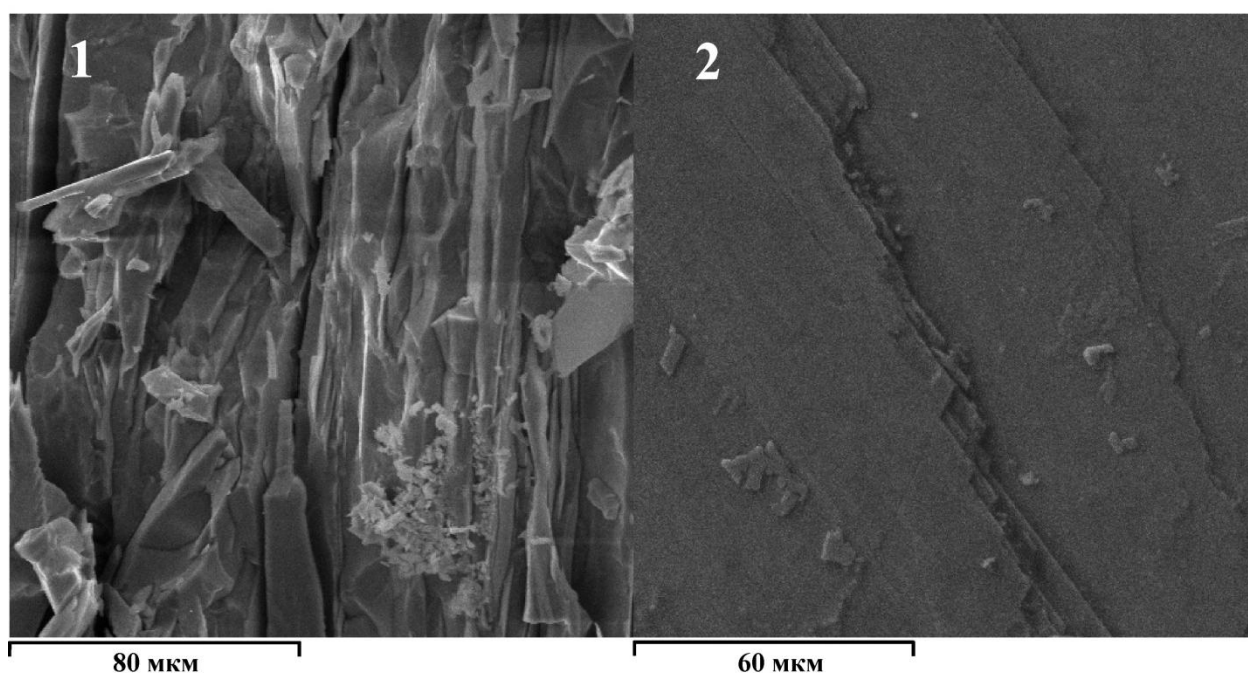


Рис. 2.13. СЕМ-зображення поверхонь кристалів: 1 –  $(\text{Ga}_{55}\text{In}_{45})_2\text{S}_{300}$ ; 2 –  $(\text{Ga}_{54,59}\text{In}_{44,66}\text{Er}_{0,75})_2\text{S}_{300}$ .

Елементний хімічний аналіз для кожного зразка наведено в таблиці 2.2. Дані показують, що при введенні іонів ербію в склад кристалу з'являється неконтрольована домішка – кисень, що може бути обумовлено чистотою легуючої домішки Er (99,9 мас.%).



Типовий компонентний склад монокристалів згідно з ЕДС-аналізом

*Вага, %	S	Ga	In	Er	O
Монокристал					
$(\text{Ga}_{55}\text{In}_{45})_2\text{S}_{300}$	30,45 (0,30)	32,24 (0,48)	37,31(0,40)	-	-
$(\text{Ga}_{54,59}\text{In}_{44,66}\text{Er}_{0,75})_2\text{S}_{300}$	32,32 (0,28)	21,72 (0,37)	41,08 (0,36)	1,86 (0,29)	3,02 (0,34)

\*Похибка вимірювань для кожного хімічного елемента вказана в дужках

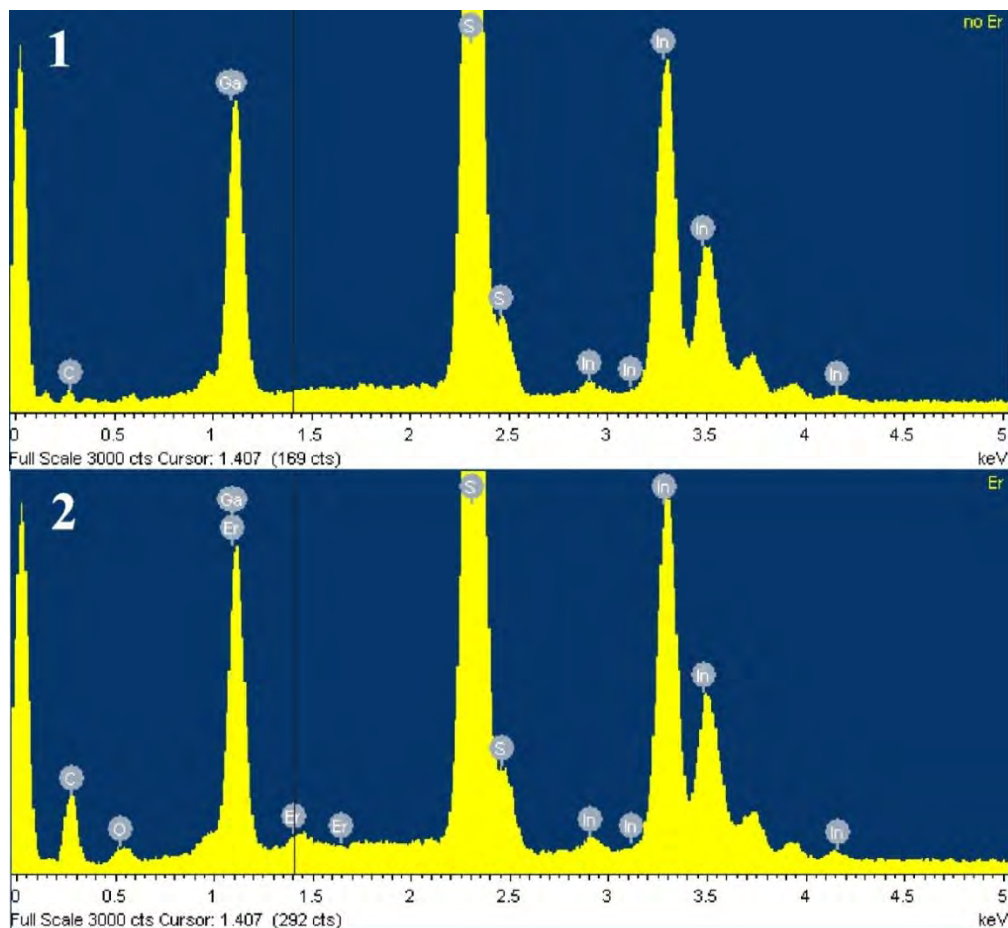


Рис. 2.14. Експериментальний ЕДС-аналіз монокристалів [149]: 1 –  $(\text{Ga}_{55}\text{In}_{45})_2\text{S}_{300}$ ; 2 –  $(\text{Ga}_{54,59}\text{In}_{44,66}\text{Er}_{0,75})_2\text{S}_{300}$

З даних таблиці 2.2 видно, що всі відповідні хімічні елементи присутні в синтезованих монокристалах. Для обох зразків атомні параметри були

уточнені за моделлю, наведеною в роботі [124]. Ми виконали уточнення дифракційних даних Рітвельда (на основі дифрактограм отриманих DRON 4–13 та  $\text{CuK}_\alpha$ -випромінювання) за допомогою багатоцільового програмного забезпечення WinCSD, що використовується для кристалографічних розрахунків [150]. Отримані структурні параметри представлені в таблицях 2.3 та 2.4. З цих таблиць бачимо, що

Таблиця 2.3

Атомні параметри для монокристалу  $(\text{Ga}_{55}\text{In}_{45})_2\text{S}_{300}$

Атом	x/a	y/b	z/c	B(is/eq)	N
In*	-0,0081(7)	0,3328(4)	0,0001(2)	1,12(4)	6а
Ga	0,3255(10)	0,3215(9)	0,4744(2)	1,05(7)	6а
S1	-0,0030(15)	0,306(2)	0,1500(4)	1,32(15)	6а
S2	0,3887(12)	0,014(2)	0,5175(3)	0,66(15)	6а
S3	0,2880(14)	0,010(2)	0,1797(4)	1,0(2)	6а

$\text{In}^* = 0,90 \text{ In} + 0,10 \text{ Ga}$

Таблиця 2.4

Атомні параметри для монокристалу  $(\text{Ga}_{55}\text{In}_{45})_2\text{S}_{300}$

Атом	x/a	y/b	z/c	B(is/eq)	N
In*	-0,0085(7)	0,3326(5)	0,0001(2)	1,16(4)	6а
Ga	0,3261(10)	0,3220(9)	0,4744(2)	1,13(7)	6а
S1	-0,006(2)	0,304(2)	0,1503(4)	1,5(2)	6а
S2	0,3884(13)	0,011(2)	0,5168(3)	0,9(2)	6а
S3	0,2885(15)	0,010(2)	0,1792(4)	1,2(2)	6а
Er1*	0,384(35)	0,695(47)	0,759(17)	1,5(48)	6а
Er2*	0,326(46)	0,693(32)	0,934(11)	2,3(47)	6а

Er3*	0,024(43)	1,052(33)	0,758(14)	1,9(54)	6a
------	-----------	-----------	-----------	---------	----

In\* 0,90 In + 0,10 Ga; Er1\* 0,01 Er; Er2\* 0,01 Er; Er3\* 0,01 Er

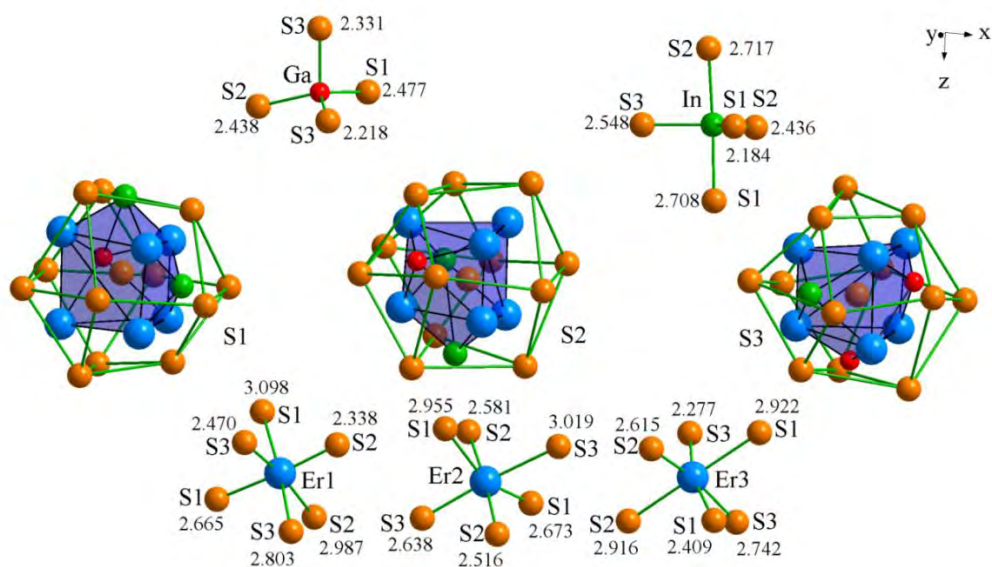


Рис. 2.15. Модель розташування атомів сульфуру в межах другої координаційної сфери та міжатомні відстані до катіонів для кристалу  $(\text{Ga}_{54,59}\text{In}_{44,66}\text{Er}_{0,75})_2\text{S}_{300}$  [149].

експериментальні результати, отримані на основі дифрактограм (DRON 4–13 та  $\text{CuK}_\alpha$ -випромінювання) суттєво не відрізняються від кристалографічних параметрів, які розраховані моделюванням за допомогою програмного забезпечення WinCSD. Для кристалу  $(\text{Ga}_{54,59}\text{In}_{44,66}\text{Er}_{0,75})_2\text{S}_{300}$  диференціальний аналіз Фур'є не давав переконливих доказів щодо можливого розташування (позицій), які могли б займати іони  $\text{Er}^{3+}$ . Аналіз першої та другої координаційних сфер [151] вказує, що всім трьом атомам сульфуру, в межах другої координаційної сфери, притаманне тетраедричне локальне оточення в унікальному гексагональному кубоктаєдрі. Крім того, всі октаєдричні положення порожні (рис. 2.15). Розташування 1%  $\text{Er}^{3+}$  у центрі цих порожнин призводить до подальшого уточнення координат. Теплові параметри [149] дають задовільний результат і вказують на ймовірність зайнятості вакансій іонами  $\text{Er}^{3+}$ . Аналогічна локальна координація іонів  $\text{Er}^{3+}$  спостерігається і для

інших сульфідів [152]. Викладені вище міркування дозволяють вважати, що тетраедри атомів сульфуру оточені атомами галію і тригональні біпіраміди атомів сульфуру оточені атомами індію (рис. 2.16). Зауважимо, що тетраедри

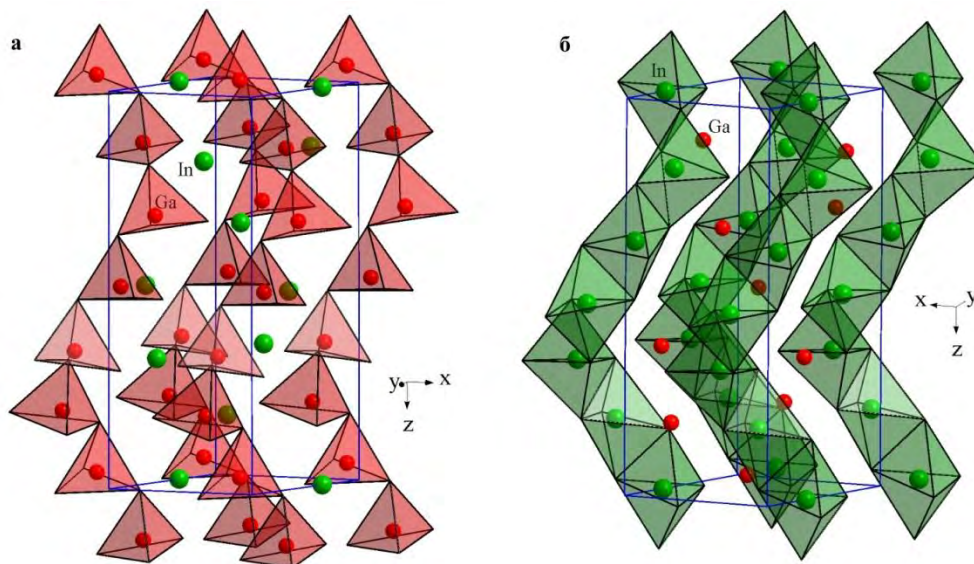


Рис. 2.16. Укладання тетраедрів атомів сірки навколо Ga (а) та тригональних біпірамід атомів сірки навколо In (б) в кристалічній структурі  $(\text{Ga}_{55}\text{In}_{45})_2\text{S}_{300}$  [149].

пов'язані ланцюжками і вершинами, тоді як біпіраміди тригональними гранями.

### Кристалічна структура $(\text{Ga}_{70}\text{La}_{30})_2\text{S}_{300}$ та $(\text{Ga}_{69,75}\text{La}_{29,75}\text{Er}_{0,5})_2\text{S}_{300}$

Монокристали  $(\text{Ga}_{70}\text{La}_{30})_2\text{S}_{300}$ ,  $(\text{Ga}_{69,75}\text{La}_{29,75}\text{Er}_{0,5})_2\text{S}_{300}$  синтезовано розчин-розплавним методом (описано в п. 2.2. «Вирощування монокристалів») врахуючи діаграму стану системи  $\text{La}_2\text{S}_3\text{--Ga}_2\text{S}_3$  (рис. 2.3). В цій системі, згідно з літературними джерелами [125], існують евтектичні точки з вмістом 80 мол.%  $\text{Ga}_2\text{S}_3$ , 1138 К ( $e_2$ ) та 20 мол.%  $\text{Ga}_2\text{S}_3$ , 1397 К ( $e_1$ ), яким у відповідність встановлено неінваріантні процеси  $\text{La}_2\text{S}_3 \leftrightarrow \text{LaGaS}_3 + \text{Ga}_2\text{S}_3$  та  $\text{La}_2\text{S}_3 \leftrightarrow \text{La}_3\text{Ga}_{1,67}\text{S}_7$ . Крім того, виявлено дві тернарні сполуки  $\text{LaGaS}_3$  та  $\text{La}_3\text{Ga}_{1,67}\text{S}_7$ . Перша сполука утворюється за перитектичною реакцією при температурі 1223 К. Жюльєн-Пузолі та ін. [153] встановили, що сульфід  $\text{LaGaS}_3$  кристалізується в моноклінній структурі, просторова група  $\text{P2}_1/\text{c}$  з

параметрами елементарної комірки  $a = 1,033$  нм,  $b = 1,282$  нм,  $c = 1,056$  нм і  $\gamma = 98,90^\circ$  [153], а Лоаро-Лозак та ін. повідомили [9], що  $\text{La}_3\text{Ga}_{1,67}\text{S}_7$  виявляє гексагональну структуру пр. гр.  $\text{P}6_3$  з параметрами решітки  $a = 1,015$  нм,  $c = 6,08$  нм. Порівняно недавно [154], синтезовано новий тернарний сульфід  $\beta\text{-LaGaS}_3$ , що утворюється в звичайній твердофазній реакції при  $1100^\circ\text{C}$  протягом 20 год з наступним 120-годинним відпалом при  $820^\circ\text{C}$ . Фаза  $\beta\text{-LaGaS}_3$  кристалізується в орторомбічній сингонії з пр. гр.  $\text{Pna}2_1$ , з параметрами елементарної комірки  $a = 1,0405(1)$  нм,  $b = 2,1984(2)$  нм,  $c = 0,60565(5)$  нм [154]. Основним структурним елементом кристалу є ланцюжки з тетраедрів  $\text{GaS}_4$ , які розділені катіонами  $\text{La}^{3+}$ . Крім того, у системі  $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{--Er}_2\text{S}_3$  зафіксовано формування орторомбічного сульфиду  $\text{Er}_3\text{GaS}_6$  з власним структурним типом ( $a = 1,0363$  нм,  $b = 1,312$  нм,  $c = 0,640$  нм) [125].

Зразки із середніх частин монокристалів  $(\text{Ga}_{70}\text{La}_{30})_2\text{S}_{300}$ ,  $(\text{Ga}_{69,75}\text{La}_{29,75}\text{Er}_{0,5})_2\text{S}_{300}$  розтирались до стану порошку, з яких було знято рентгенограми (рис. 2.17.) із кроком сканування 0,05 та експозицією 2 с. Розрахунки структурних параметрів проведено за допомогою пакетів комп'ютерних програм POWDER CELL 2.4 та PDWin 2.0. За даними рентгенофазового аналізу (РФА) досліджені кристали проіндексовані пр. гр.  $\text{Pna}2_1$ , а розраховані структурні параметри становлять  $a = 1,0412(2)$  нм,  $b = 2,1966(4)$  нм,  $c = 0,6052(3)$  нм для  $(\text{Ga}_{70}\text{La}_{30})_2\text{S}_{300}$  і  $a = 1,0419(1)$  нм,  $b = 2,1975(2)$  нм,  $c = 0,6057(3)$  нм для  $(\text{Ga}_{69,75}\text{La}_{29,75}\text{Er}_{0,5})_2\text{S}_{300}$  [155].

При додаванні  $\text{Er}^{3+}$ , як і у випадку з кристалами  $(\text{Ga}_{55}\text{In}_{45})_2\text{S}_{300}$ ,  $(\text{Ga}_{54,59}\text{In}_{44,66}\text{Er}_{0,75})_2\text{S}_{300}$ , відбувається збільшення параметрів елементарної комірки.

За допомогою скануючого електронного мікроскопа отримано зображення мікроструктури поверхонь монокристалів  $(\text{Ga}_{70}\text{La}_{30})_2\text{S}_{300}$ ,  $(\text{Ga}_{69,75}\text{La}_{29,75}\text{Er}_{0,5})_2\text{S}_{300}$  (рис. 2.18). Крім того, ЕДС-аналізом підтверджено

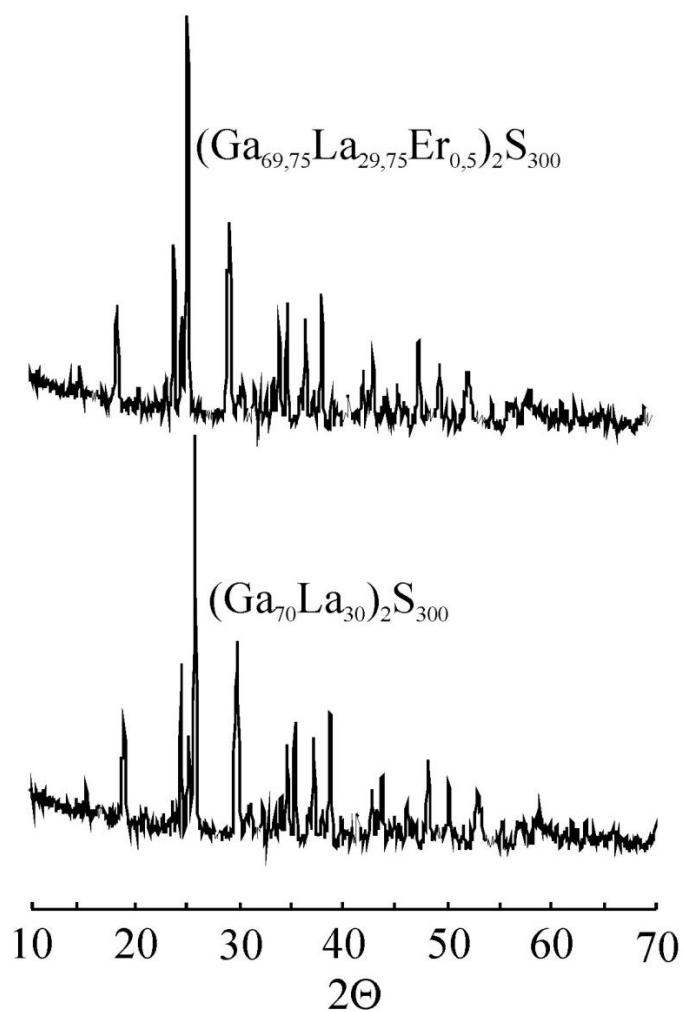


Рис. 2.17. Дифрактограми монокристалів  $(\text{Ga}_{70}\text{La}_{30})_2\text{S}_{300}$ ,  $(\text{Ga}_{69,75}\text{La}_{29,75}\text{Er}_{0,5})_2\text{S}_{300}$  [155].

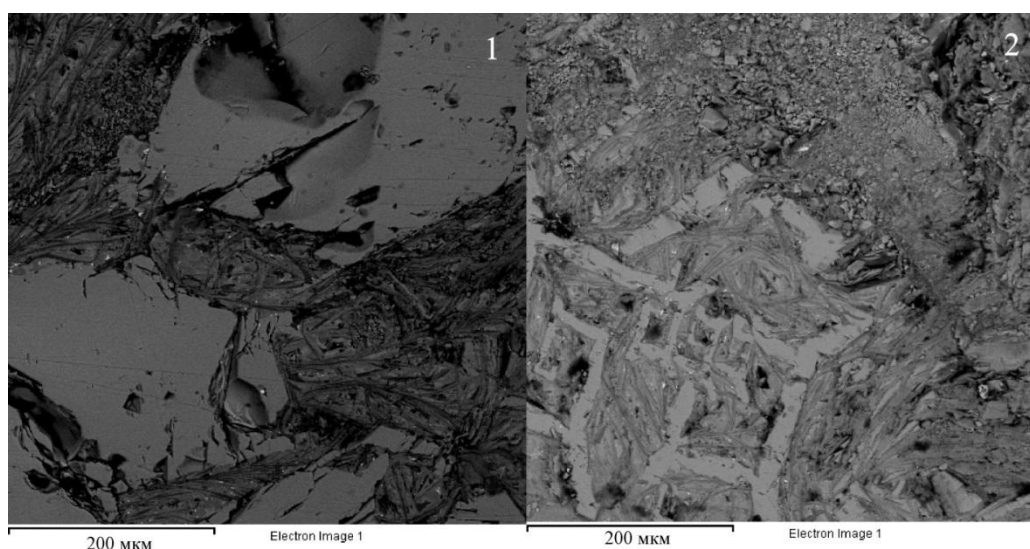


Рис. 2.18. СЕМ-зображення поверхонь кристалів: 1 –  $(\text{Ga}_{70}\text{La}_{30})_2\text{S}_{300}$ ; 2 –  $(\text{Ga}_{69,75}\text{La}_{29,75}\text{Er}_{0,5})_2\text{S}_{300}$ .



компонентний склад синтезованих монокристалів (рис. 2.19). Для кожного зразка подано елементний аналіз (таблиця 2.5).

Результати з таблиці 2.5 свідчать, що всі відповідні хімічні елементи наявні в синтезованих монокристалах. Зменшення відсоткового вмісту сульфуру в зразку  $(\text{Ga}_{69,75}\text{La}_{29,75}\text{Er}_{0,5})_2\text{S}_{300}$  обумовлено летючістю цієї компоненти під час синтезу монокристалу.

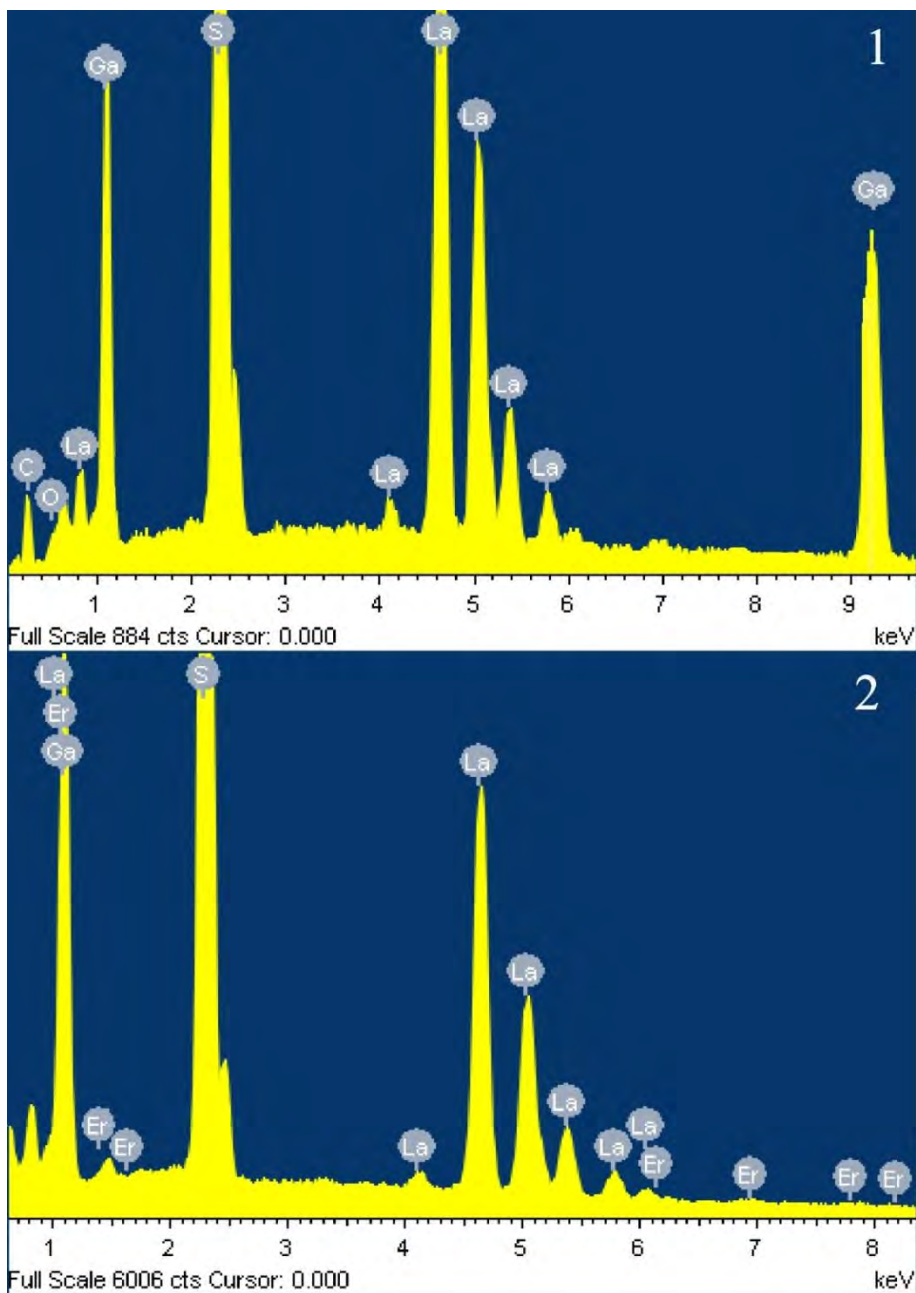


Рис. 2.19. Експериментальний ЕДС-аналіз монокристалів: 1 –  $(\text{Ga}_{70}\text{La}_{30})_2\text{S}_{300}$ ; 2 –  $(\text{Ga}_{69,75}\text{La}_{29,75}\text{Er}_{0,5})_2\text{S}_{300}$ .

Компонентний склад монокристалів згідно з ЕДС-аналізом

*Вага, % Монокристал	S	Ga	La	Er
$(\text{Ga}_{70}\text{La}_{30})_2\text{S}_{300}$	60,53 (0,43)	21,05 (0,32)	18,42 (0,36)	-
$(\text{Ga}_{69,75}\text{La}_{29,75}\text{Er}_{0,5})_2\text{S}_{300}$	47,98 (0,41)	11,24 (0,32)	40,16 (0,35)	0,66 (0,21)

\*Похибка вимірювань для кожного хімічного елемента вказана в дужках

## 2.6. Електронна структура монокристалів $(\text{Ga}_{55}\text{In}_{45})_2\text{S}_{300}$ та $(\text{Ga}_{54,59}\text{In}_{44,66}\text{Er}_{0,75})_2\text{S}_{300}$

Різноманітність потрійних напівпровідникових халькогенідів, що утворюються в квазібінарних системах  $\text{Ga}_2\text{S}(\text{Se})_3\text{--In}_2\text{S}(\text{Se})_3$ , привернули в останні роки значну увагу дослідників як з наукової, так і з технологічної точок зору завдяки фізичним властивостям, оскільки ці сполуки є перспективними матеріалами для застосування в приладах, що пов'язані з сонячною енергетикою [156–159]. Наприклад, встановлено існування принаймні шести потрійних сполук із загальною формулою  $\text{Ga}_x\text{In}_{2-x}\text{S}_3$  у квазібінарній системі  $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{--In}_2\text{S}_3$ , а саме:  $\text{Ga}_2\text{In}_8\text{S}_{15}$  (або  $\text{Ga}_{0,4}\text{In}_{1,6}\text{S}_3$ ),  $\text{Ga}_{0,5}\text{In}_{1,5}\text{S}_3$ ,  $\text{Ga}_2\text{In}_4\text{S}_9$  (або  $\text{Ga}_{0,67}\text{In}_{1,33}\text{S}_3$ ),  $\text{GaInS}_3$ ,  $(\text{Ga}_{55}\text{In}_{45})_2\text{S}_{300}$  (або  $\text{Ga}_{1,1}\text{In}_{0,9}\text{S}_3$ ),  $\text{Ga}_6\text{In}_4\text{S}_{15}$  (або  $\text{Ga}_{1,2}\text{In}_{0,8}\text{S}_3$ ) [124; 147; 160–167]. Зокрема, вперше вирощений нами монокристал  $(\text{Ga}_{55}\text{In}_{45})_2\text{S}_{300}$ , [124], досить легко легується іонами  $\text{Er}^{3+}$ . Утворена сполука  $(\text{Ga}_{54,59}\text{In}_{44,66}\text{Er}_{0,75})_2\text{S}_{300}$  має більший коефіцієнт поглинання в спектральному діапазоні 520–1600 нм порівняно з його вихідною сполукою, а саме  $(\text{Ga}_{55}\text{In}_{45})_2\text{S}_{300}$ . Крім того, зареєстровано вузькі смуги поглинання у видимому і ближньому інфрачервоному діапазонах спектру, що пов'язано з внутрішньоцентровими переходами в іонах  $\text{Er}^{3+}$  [124].

Немає літературних даних щодо вивчення електронної структури сполук  $(\text{Ga}_{55}\text{In}_{45})_2\text{S}_{300}$  та  $(\text{Ga}_{54,59}\text{In}_{44,66}\text{Er}_{0,75})_2\text{S}_{300}$ . Тому в даній роботі нами



вперше досліджено електронну структуру цих сполук із використанням методу рентгенівської фотоелектронної спектроскопії (РФС). Цю методику було застосовано для оцінки енергій зв'язку електронів на внутрішніх оболонках атомів у сполуках  $(\text{Ga}_{55}\text{In}_{45})_2\text{S}_{300}$  та  $(\text{Ga}_{54,59}\text{In}_{44,66}\text{Er}_{0,75})_2\text{S}_{300}$ , а також для вимірювання спектру валентної зони (СВЗ). З цією метою нами використано монокристали  $(\text{Ga}_{55}\text{In}_{45})_2\text{S}_{300}$  та  $(\text{Ga}_{54,59}\text{In}_{44,66}\text{Er}_{0,75})_2\text{S}_{300}$  вирощені методом розчину-розплаву [124]. Ряд експериментальних досліджень і загальних структурних розрахунків потрійних і почетверених галійвмісних сульфідів (селенідів) показують, що їхня електронна структура характеризується значним вкладом валентних S(Se) p і Ga p станів у валентну зону [168–174].

Метод рентгенівської емісійної спектроскопії (РЕС) був нами використаний для дослідження смуг  $\text{S K}\beta_{1,3}$  і  $\text{Ga K}\beta_2$  в монокристалах  $(\text{Ga}_{55}\text{In}_{45})_2\text{S}_{300}$  та  $(\text{Ga}_{54,59}\text{In}_{44,66}\text{Er}_{0,75})_2\text{S}_{300}$ , які характеризують розподіл енергії в основному S 3p і Ga 4p станах, відповідно, що дозволило порівняти їх величини на загальній енергетичній шкалі зі спектром валентної зони розглянутої сполуки. Відомо, що хімічний склад верхнього поверхневого шару товщиною близько 30–50 Å можна ефективно дослідити за допомогою спектроскопії РФС при збудженні Mg K $\alpha$  або Al K $\alpha$  джерелами [175]. Таким чином, можна резюмувати, що дослідження впливу енергетичного опромінення  $\text{Ag}^+$ -іонами на валентну зону і РФС спектри внутрішніх електронів поверхні монокристалів  $(\text{Ga}_{55}\text{In}_{45})_2\text{S}_{300}$ ,  $(\text{Ga}_{54,59}\text{In}_{44,66}\text{Er}_{0,75})_2\text{S}_{300}$  є надзвичайно важливим завданням, оскільки такий метод очищення поверхні напівпровідників широко застосовуються в епітаксійних технологіях. Крім того, окрему увагу приділено дослідженню впливу легування  $\text{Er}^{3+}$  іонами на електронну структуру  $(\text{Ga}_{55}\text{In}_{45})_2\text{S}_{300}$ , РФС внутрішніх електронів та спектр валентної зони на поверхні неопроміненого та  $\text{Ag}^+$ -опроміненого монокристалу  $(\text{Ga}_{54,59}\text{In}_{44,66}\text{Er}_{0,75})_2\text{S}_{300}$ .

На рис. 2.20 наведено зображення монокристалів  $(\text{Ga}_{55}\text{In}_{45})_2\text{S}_{300}$  та  $(\text{Ga}_{54,59}\text{In}_{44,66}\text{Er}_{0,75})_2\text{S}_{300}$ , які використані в експериментальних дослідженнях.

Вирощені монокристали мали оранжевий колір та циліндричну форму, діаметр яких становив 14 мм, а висота 20 мм. На рис. 2.21 представлені РФС



Рис. 2.20. Зображення монокристалів: а –  $(\text{Ga}_{55}\text{In}_{45})_2\text{S}_{300}$ ; б -  $(\text{Ga}_{54,59}\text{In}_{44,66}\text{Er}_{0,75})_2\text{S}_{300}$ .

неопромінених та  $\text{Ag}^+$ -опромінених поверхонь монокристалів  $(\text{Ga}_{55}\text{In}_{45})_2\text{S}_{300}$  та  $(\text{Ga}_{54,59}\text{In}_{44,66}\text{Er}_{0,75})_2\text{S}_{300}$  [176]. З рисунка видно, що всі спектральні особливості, за винятком рівнів  $\text{C}(\text{O})$  1s і O KLL, відносяться до складових елементів внутрішніх рівнів електронів або Оже-ліній. Важливо зауважити, що дані РФС, представлені на рис. 2.21, показують, що активна хімічна взаємодія з киснем не відбувається, коли поверхні монокристалів  $(\text{Ga}_{55}\text{In}_{45})_2\text{S}_{300}$  та  $(\text{Ga}_{54,59}\text{In}_{44,66}\text{Er}_{0,75})_2\text{S}_{300}$  контактують порівняно довго (пару тижнів) з повітрям.

Із РФС, представлених на рис. 2.21, бачимо, що відносні інтенсивності ліній O 1s досить малі на неопромінених поверхнях монокристалів  $(\text{Ga}_{55}\text{In}_{45})_2\text{S}_{300}$ ,  $(\text{Ga}_{54,59}\text{In}_{44,66}\text{Er}_{0,75})_2\text{S}_{300}$ . Крім того, не було виявлено слідів кисню. Таким чином, представлені результати РФС показують низьку гігроскопічність монокристалів  $(\text{Ga}_{55}\text{In}_{45})_2\text{S}_{300}$  та  $(\text{Ga}_{54,59}\text{In}_{44,66}\text{Er}_{0,75})_2\text{S}_{300}$ . Ця властивість є надзвичайно важливою для застосування цих матеріалів в оптоелектронних пристроях, які працюють в умовах навколишнього середовища.

Форми ліній C 1s внутрішніх рівнів електронів для неопромінених  $(\text{Ga}_{55}\text{In}_{45})_2\text{S}_{300}$  та  $(\text{Ga}_{54,59}\text{In}_{44,66}\text{Er}_{0,75})_2\text{S}_{300}$  монокристалів були вузькими, а їх

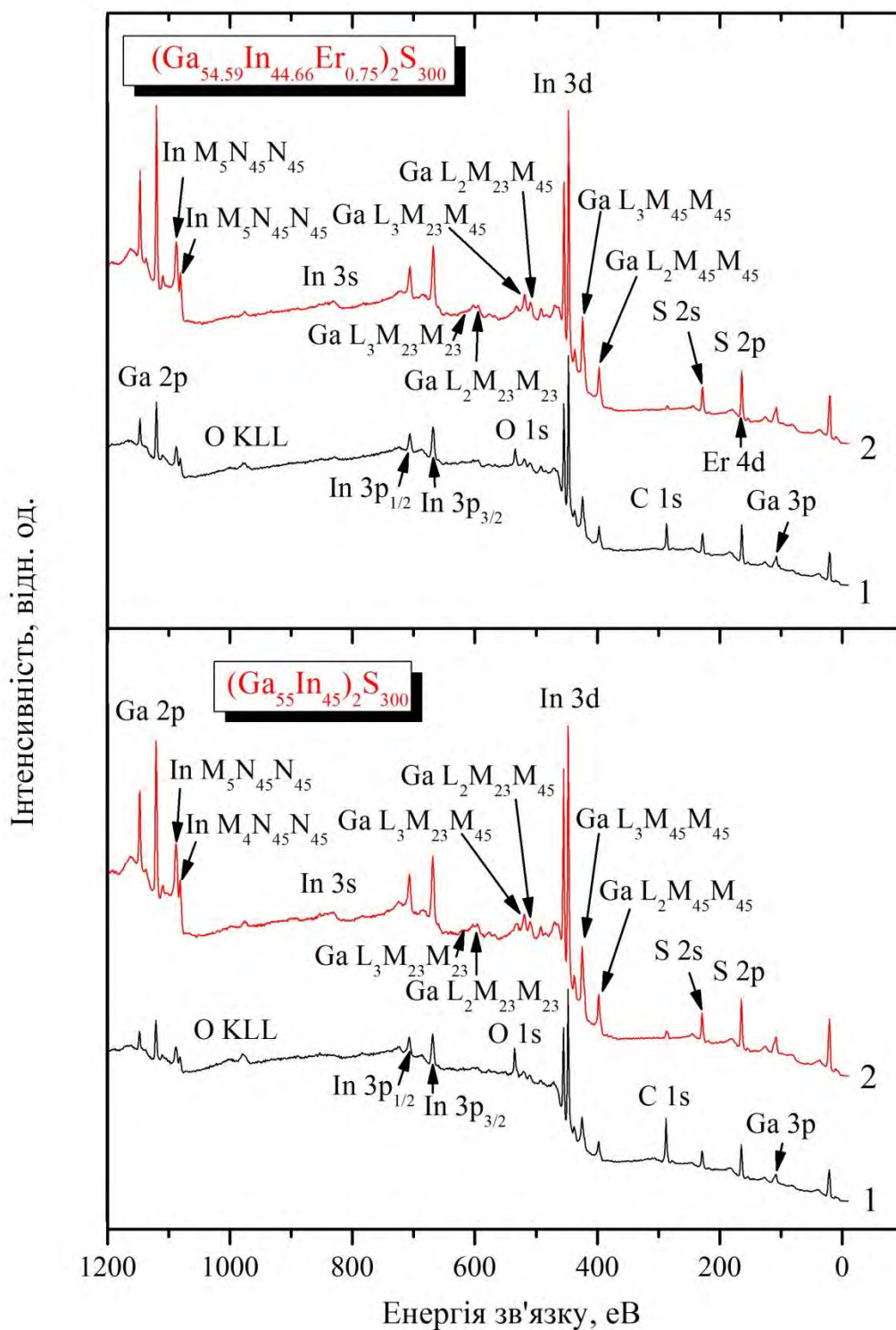


Рис. 2.21. РФС спектри поверхонь монокристалів  $(\text{Ga}_{55}\text{In}_{45})_2\text{S}_{300}$  та  $(\text{Ga}_{54,59}\text{In}_{44,66}\text{Er}_{0,75})_2\text{S}_{300}$  [176]: 1 – неопромінених; 2 –  $\text{Ar}^+$ -опромінених.

максимумами зареєстровано на рівні 284,6 еВ. Вони не проявляють жодних особливостей на енергіях зв'язку, які б можна було пов'язати з утворенням карбонатів. Цей факт дозволяє зробити висновок, що спектри внутрішніх рівнів електронів С 1s, записані для неопромінених поверхонь монокристалів  $(\text{Ga}_{55}\text{In}_{45})_2\text{S}_{300}$  та  $(\text{Ga}_{54,59}\text{In}_{44,66}\text{Er}_{0,75})_2\text{S}_{300}$ , стосуються виключно гідрокарбонатів, адсорбованих з лабораторного повітря. Внаслідок того, що існує малий вміст атомів Ер в монокристалі  $(\text{Ga}_{54,59}\text{In}_{44,66}\text{Er}_{0,75})_2\text{S}_{300}$  і через те, що найінтенсивніша лінія РФС, а саме лінія Ер 4d, при збудженні Al K $\alpha$  джерелом рентгенівського випромінювання, накладається на лінію S 2p, ми не змогли розкласти РФС (для виділення лінії Ер 4d) в наших експериментах для зразка  $(\text{Ga}_{54,59}\text{In}_{44,66}\text{Er}_{0,75})_2\text{S}_{300}$ .

Величини енергій зв'язку найважливіших з внутрішніх рівнів електронів монокристалів  $(\text{Ga}_{55}\text{In}_{45})_2\text{S}_{300}$  та  $(\text{Ga}_{54,59}\text{In}_{44,66}\text{Er}_{0,75})_2\text{S}_{300}$ , які були виміряні як для неопромінених, так і  $\text{Ar}^+$ -опромінених поверхонь, подано в таблиці 2.6.

Таблиця 2.6

Енергії зв'язку (в еВ\*) основних елементів для внутрішніх рівнів неопромінених і  $\text{Ar}^+$ -опромінених поверхонь монокристалів  $(\text{Ga}_{55}\text{In}_{45})_2\text{S}_{300}$  та  $(\text{Ga}_{54,59}\text{In}_{44,66}\text{Er}_{0,75})_2\text{S}_{300}$

Зразок / поверхня	Внутрішні рівні				
	S 2p	In 3d <sub>5/2</sub>	In 3d <sub>3/2</sub>	Ga 2p <sub>3/2</sub>	Ga 2p <sub>1/2</sub>
$\text{Ga}_{55}\text{In}_{45})_2\text{S}_{300}$ неопромінена поверхня	161,65	444,57	452,16	1117,69	1144,51
$\text{Ga}_{55}\text{In}_{45})_2\text{S}_{300}$ $\text{Ar}^+$ - опромінена поверхня	161,61	444,48	452,07	1117,48	1144,42
$(\text{Ga}_{54,59}\text{In}_{44,66}\text{Er}_{0,75})_2\text{S}_{300}$ неопромінена	161,70	444,55	452,12	1117,55	1144,56

поверхня					
$(\text{Ga}_{54,59}\text{In}_{44,66}\text{Er}_{0,75})_2\text{S}_{300}$	161,73	444,66	452,16	1117,66	1144,61
$\text{Ar}^+$ -опромінена					
поверхня					

\*Похибка вимірювань становить  $\pm 0,05$  eV

На рис. 2.22 та рис. 2.23 подано основні РФС-спектри електронів внутрішніх рівнів, що відповідають атомам Ga, In і S для поверхонь монокристалів  $(\text{Ga}_{55}\text{In}_{45})_2\text{S}_{300}$  та  $(\text{Ga}_{54,59}\text{In}_{44,66}\text{Er}_{0,75})_2\text{S}_{300}$  до і після  $\text{Ar}^+$ -опромінення. Результати РФС показують значну стійкість монокристалів  $(\text{Ga}_{55}\text{In}_{45})_2\text{S}_{300}$  та  $(\text{Ga}_{54,59}\text{In}_{44,66}\text{Er}_{0,75})_2\text{S}_{300}$  щодо  $\text{Ar}^+$ -опромінення.

Як видно з рис. 2.22 і 2.23, опромінення  $\text{Ar}^+$ -іонами монокристалів  $(\text{Ga}_{55}\text{In}_{45})_2\text{S}_{300}$  та  $(\text{Ga}_{54,59}\text{In}_{44,66}\text{Er}_{0,75})_2\text{S}_{300}$  з енергією 3,0 кеВ протягом 5 хв не

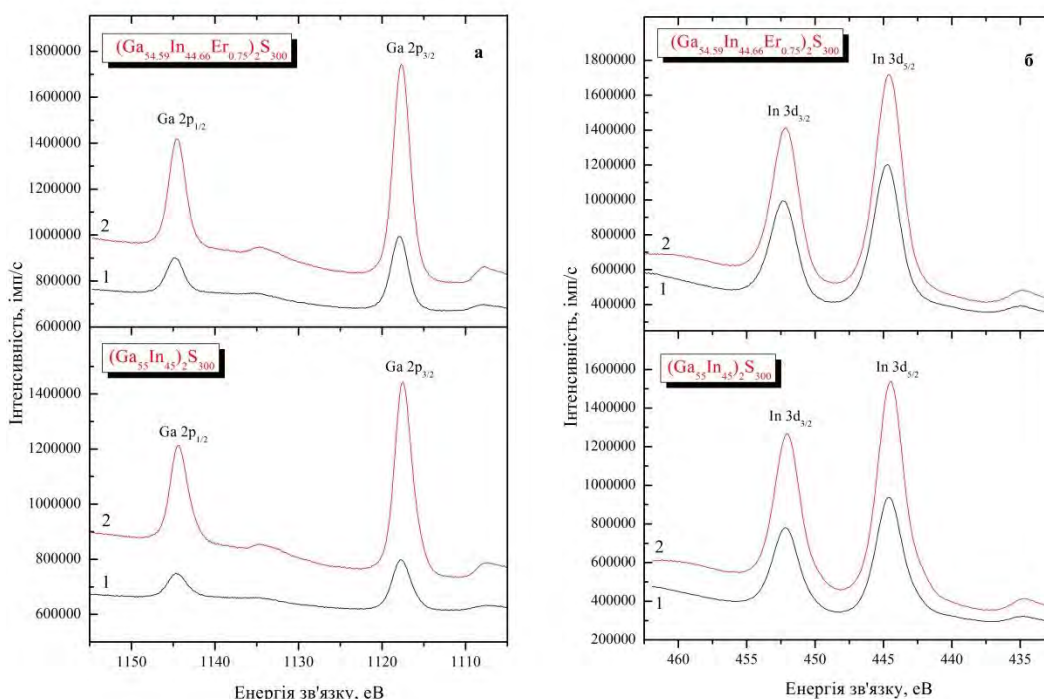


Рис. 2.22. Спектри РФС внутрішніх рівнів Ga 2p, In 3d: 1 – неопромінених; 2 –  $\text{Ar}^+$ -опромінених поверхонь монокристалів  $(\text{Ga}_{55}\text{In}_{45})_2\text{S}_{300}$  та  $(\text{Ga}_{54,59}\text{In}_{44,66}\text{Er}_{0,75})_2\text{S}_{300}$ .

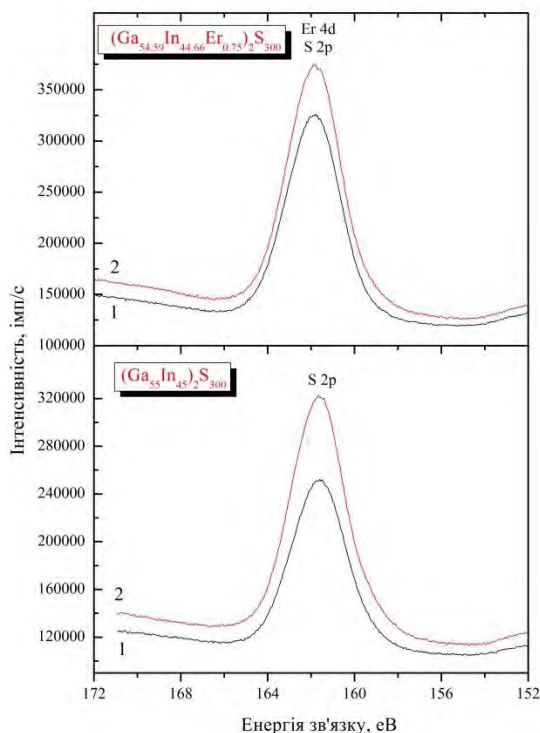


Рис. 2.23. Спектри РФС внутрішніх рівнів S 2p: 1 – неопромінених; 2 –  $\text{Ag}^+$ -опромінених поверхонь монокристалів  $(\text{Ga}_{55}\text{In}_{45})_2\text{S}_{300}$  та  $(\text{Ga}_{54,59}\text{In}_{44,66}\text{Er}_{0,75})_2\text{S}_{300}$ .

викликало значних змін значень енергії зв'язку основних елементів для внутрішніх рівнів електронів (таблиця 2.6), а також форм спектрів РФС. Крім того, результати РФС показують, що  $\text{Ag}^+$ -опромінення з дозою  $5,3 \cdot 10^{16}$  іонів/см<sup>2</sup> не змінило стехіометрії та концентрації окремих елементів, що є в складі  $(\text{Ga}_{55}\text{In}_{45})_2\text{S}_{300}$  та  $(\text{Ga}_{54,59}\text{In}_{44,66}\text{Er}_{0,75})_2\text{S}_{300}$  поверхні монокристалів. Як бачимо на рис. 2.24, опромінення  $\text{Ag}^+$ -іонами не призводить до видимих змін розподілу енергії електронних станів в межах області валентної зони монокристалів  $(\text{Ga}_{55}\text{In}_{45})_2\text{S}_{300}$  та  $(\text{Ga}_{54,59}\text{In}_{44,66}\text{Er}_{0,75})_2\text{S}_{300}$ .

Зауважимо, що вплив легування  $(\text{Ga}_{55}\text{In}_{45})_2\text{S}_{300}$  іонами  $\text{Er}^{3+}$  не призводить до значних змін в спектрах РФС і внутрішніх рівнів валентної зони. Як видно з рис. 2.22 та 2.23 і даних, наведених в таблиці 2.6, при переході від  $(\text{Ga}_{55}\text{In}_{45})_2\text{S}_{300}$  до  $(\text{Ga}_{54,59}\text{In}_{44,66}\text{Er}_{0,75})_2\text{S}_{300}$ , ми не виявили жодних

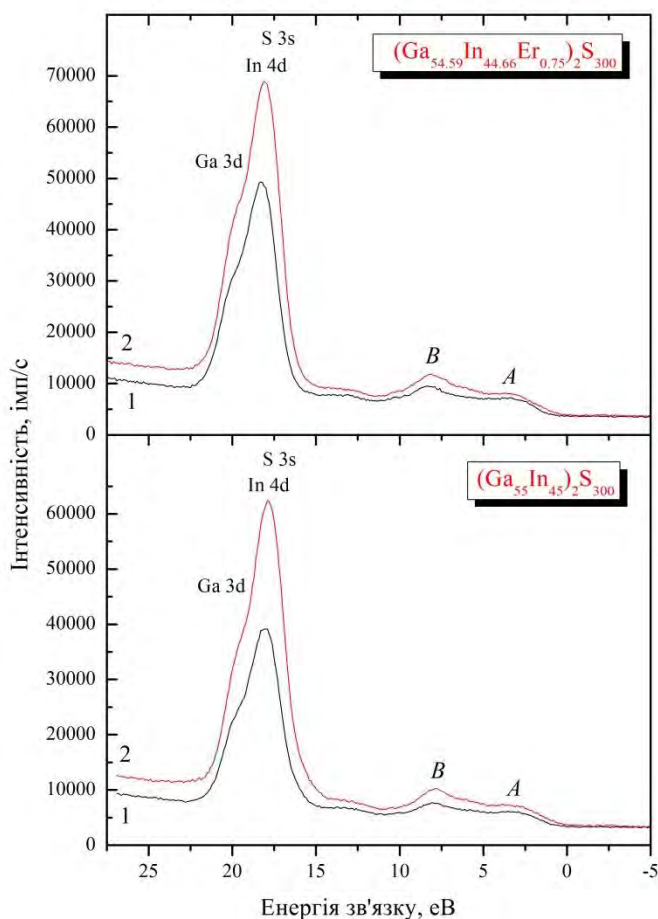


Рис. 2.24. Спектри РФС валентної зони (включаючи вищі внутрішні рівні) для 1 – неопромінених; 2 –  $\text{Ar}^+$ -опромінених поверхонь монокристалів  $(\text{Ga}_{55}\text{In}_{45})_2\text{S}_{300}$  та  $(\text{Ga}_{54,59}\text{In}_{44,66}\text{Er}_{0,75})_2\text{S}_{300}$ .

помітних змін форм спектрів РФС внутрішніх рівнів і спектру валентної зони, а також величини енергії зв'язку внутрішніх рівнів. Це означає, що додавання іонів  $\text{Er}^{3+}$  і утворення  $(\text{Ga}_{54,59}\text{In}_{44,66}\text{Er}_{0,75})_2\text{S}_{300}$ , не змінює значно особливості хімічного зв'язку вихідного монокристалу  $(\text{Ga}_{55}\text{In}_{45})_2\text{S}_{300}$ . Отже, враховуючи точність даних вимірювань спектрів РФС (рис. 2.24), розподіл енергії електронних станів в межах області валентної зони не змінюється.

На рис. 2.25 наведено для порівняння смуги рентгенівського випромінювання  $\text{Ga K}\beta_2$  і  $\text{S K}\beta_{1,3}$  монокристалу  $(\text{Ga}_{55}\text{In}_{45})_2\text{S}_{300}$  при використанні єдиної енергетичної шкали. Методика узгодження таких смуг рентгенівського випромінювання для монокристалу  $(\text{Ga}_{55}\text{In}_{45})_2\text{S}_{300}$  на єдиній



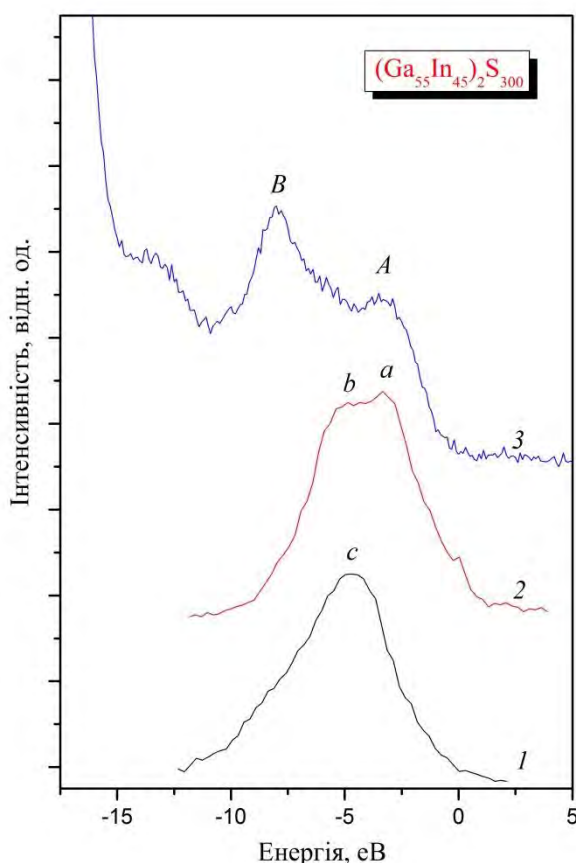


Рис. 2.25. Порівняння рентгенівського випромінювання за єдиною енергетичною шкалою рентгенівських емісійних смуг: 1 – Ga K $\beta_2$ ; 2 – S K $\beta_{1,3}$ ; 3 – спектру РФС валентної зони монокристалу  $(\text{Ga}_{55}\text{In}_{45})_2\text{S}_{300}$ .

енергетичній шкалі аналогічна до детально описаній в роботі [180] і, зазвичай, використовується в експериментальних рентгеноспектральних дослідженнях електронної структури твердих тіл [181-183]. Спектр РФС валентної зони монокристалу  $(\text{Ga}_{55}\text{In}_{45})_2\text{S}_{300}$  теж для порівняння зображений на рис. 2.25. Зауважимо, що нуль енергії смуг рентгенівського випромінювання Ga K $\beta_2$  і S K $\beta_{1,3}$  і спектр РФС валентної зони  $(\text{Ga}_{55}\text{In}_{45})_2\text{S}_{300}$  (рис. 2.25) відповідає розташуванню рівня Фермі, визначений напівсферичним аналізатором енергії RHOIBOS 150.

Як бачимо з порівняння рентгенівських фотоелектронних і емісійних спектрів, що зображені на рис. 2.25, енергетичне положення максимуму *A* тонкої структури РФС спектру валентної зони монокристалу  $(\text{Ga}_{55}\text{In}_{45})_2\text{S}_{300}$  відповідає положенню максимуму *a* рентгенівської емісійної смуги S K $\beta_{1,3}$ .



Остання смуга містить інший елемент тонкої структури, а саме **b**, що розташований на єдиній енергетичній шкалі між максимумами А та В спектру РФС валентної зони  $(\text{Ga}_{55}\text{In}_{45})_2\text{S}_{300}$ .

Крім того, як видно з рис. 2.25, основний максимум *c* рентгенівської емісійної смуги Ga K $\beta_2$  збігається з енергетичним положенням елемента **b** тонкої структури рентгенівської емісійної смуги S K $\beta_{1,3}$  монокристалу  $(\text{Ga}_{55}\text{In}_{45})_2\text{S}_{300}$ . Отже, наведені вище експериментальні результати свідчать, що Ga 4p-стани здійснюють основний внесок в центральну частину валентної зони  $(\text{Ga}_{55}\text{In}_{45})_2\text{S}_{300}$ , тоді як S 3p-стани вносять головним чином у її вершину та дають деякий внесок в інші частини валентної зони.

## 2.7. Особливості електронної структури монокристалів $(\text{Ga}_{70}\text{La}_{30})_2\text{S}_{300}$ , $(\text{Ga}_{69,75}\text{La}_{29,75}\text{Er}_{0,5})_2\text{S}_{300}$

Протягом кількох останніх десятиліть істотний інтерес науковців присвячено вивченню напівпровідникових халькогенідів, що включають домішки металів та РЗМ [102, 122, 184, 185]. Це пов'язано з тим, що кристали халькогенідів є хімічно стійкими, для них характерні широкі вікна прозорості у видимому і ближньому інфрачервоному діапазонах, для них притаманна висока розчинність РЗМ як у кристалічному, так і аморфному станах. Таким матеріалам притаманна низька енергія фононів, що знижує ймовірність мультифононої релаксації. Крім того, сульфідні кристалічні та склоподібні напівпровідники, леговані ербієм, є перспективними люмінофорами [102, 176, 186] та можуть застосовуватись в ролі активних та пасивних середовищ в лазерних технологіях [187].

В роботі [188] побудовано ізотермічний переріз квазітернарної системи  $\text{La}_2\text{S}_3\text{--Er}_2\text{S}_3\text{--Ga}_2\text{S}_3$  при 770 К. Встановлено, що діапазон твердих розчинів  $\text{La}_3\text{Ga}_{1,67}\text{S}_7$  поширюється до 50 % моль  $\text{Er}_3\text{Ga}_{1,67}\text{S}_7$ , а сполука  $\text{La}_{1,59}\text{Er}_{1,41}\text{Ga}_{1,67}\text{S}_7$  є граничним складом цього твердого розчину. Крім того, в системі  $\text{La}_2\text{S}_3\text{--Er}_2\text{S}_3\text{--Ga}_2\text{S}_3$  при 870 К виявлено наявність невеликого інтервалу твердих розчинів бінарних сульфідів:  $\text{Ga}_2\text{S}_3$ ,  $\text{La}_2\text{S}_3$  та  $\text{Er}_2\text{S}_3$  [188].

Зауважимо, що ці сульфіди мають різні кристалічні структури, зокрема,  $\text{Ga}_2\text{S}_3$  відноситься до моноклінної сингонії, просторова група (пр. гр.)  $\text{C}_2$ ,  $\text{La}_2\text{S}_3$  – до орторомбічної сингонії, пр. гр.  $\text{Pnma}$ , а  $\text{Er}_2\text{S}_3$  до моноклінної сингонії, пр. гр. –  $\text{P2}_1/\text{m}$ .

Методом розчину-розплаву отримано сполуку  $(\text{Ga}_{70}\text{La}_{30})_2\text{S}_{300}$ , а також леговану ербієм  $(\text{Ga}_{69,75}\text{La}_{29,75}\text{Er}_{0,5})_2\text{S}_{300}$ , технологія вирощення яких детально описана у розділі «Вирощування монокристалів». Для обох монокристалів  $(\text{Ga}_{70}\text{La}_{30})_2\text{S}_{300}$  та  $(\text{Ga}_{69,75}\text{La}_{29,75}\text{Er}_{0,5})_2\text{S}_{300}$  в цьому дисертаційному дослідженні вперше встановлено електронні структури за допомогою методу РФС.

Рентгенівські дослідження показали, що кристали  $(\text{Ga}_{70}\text{La}_{30})_2\text{S}_{300}$  та  $(\text{Ga}_{69,75}\text{La}_{29,75}\text{Er}_{0,5})_2\text{S}_{300}$  є однофазними матеріалами, а їх кристалічна структура є нецентросиметрична і відноситься до орторомбічної сингонії – пр. гр.  $\text{Pna}2_1$  [196]. Нецентросиметричність структури кристалів  $(\text{Ga}_{70}\text{La}_{30})_2\text{S}_{300}$  та  $(\text{Ga}_{69,75}\text{La}_{29,75}\text{Er}_{0,5})_2\text{S}_{300}$  свідчить про те, що їх можна розглядати як перспективні матеріали для застосування в нелінійній оптиці.

Спектри РФС неопромінених та  $\text{Ag}^+$ -опромінених поверхонь монокристалів  $(\text{Ga}_{70}\text{La}_{30})_2\text{S}_{300}$  та  $(\text{Ga}_{69,75}\text{La}_{29,75}\text{Er}_{0,5})_2\text{S}_{300}$  представлені на рис. 2.26.

Як видно з цього рисунку, всі особливості спектрів добре описуються внутрішніми електронними рівнями або Оже-лініями атомів, що входять в склад досліджуваних кристалів. Виняток становлять  $\text{C}(\text{O}) 1s$  внутрішні рівні та  $\text{C}(\text{O}) \text{KLL}$  Оже-лінії, які походять з гідрокарбонатів і оксигеновмісних сполук, які адсорбовані поверхнею кристалів з повітря (до вимірювання РФС), оскільки поверхні зразків монокристалів  $(\text{Ga}_{70}\text{La}_{30})_2\text{S}_{300}$  та  $(\text{Ga}_{69,75}\text{La}_{29,75}\text{Er}_{0,5})_2\text{S}_{300}$  порівняно довго (приблизно пару тижнів) контактували з повітрям. Зауважимо, що у випадку монокристалів  $(\text{Ga}_{70}\text{La}_{30})_2\text{S}_{300}$ ,  $(\text{Ga}_{69,75}\text{La}_{29,75}\text{Er}_{0,5})_2\text{S}_{300}$  спектр внутрішніх електронних рівнів  $\text{C} 1s$  накладається з Оже-лінією  $\text{Ga L}_3\text{M}_{23}\text{M}_{45}$ . Щоб подолати цю проблему, з метою повного усунення заряджання зразка під час рентгенівського опромінення, ми перевірили значення енергії зв'язку в досліджуваних кристалах за допомогою «запам'ятовуючого електронного прожектора»

[189, 190]. З даних вимірювань РФС, представлених на рис. 2.26, видно, що відносні інтенсивності спектрів  $O 1s$  відносно низькі на неопромінених

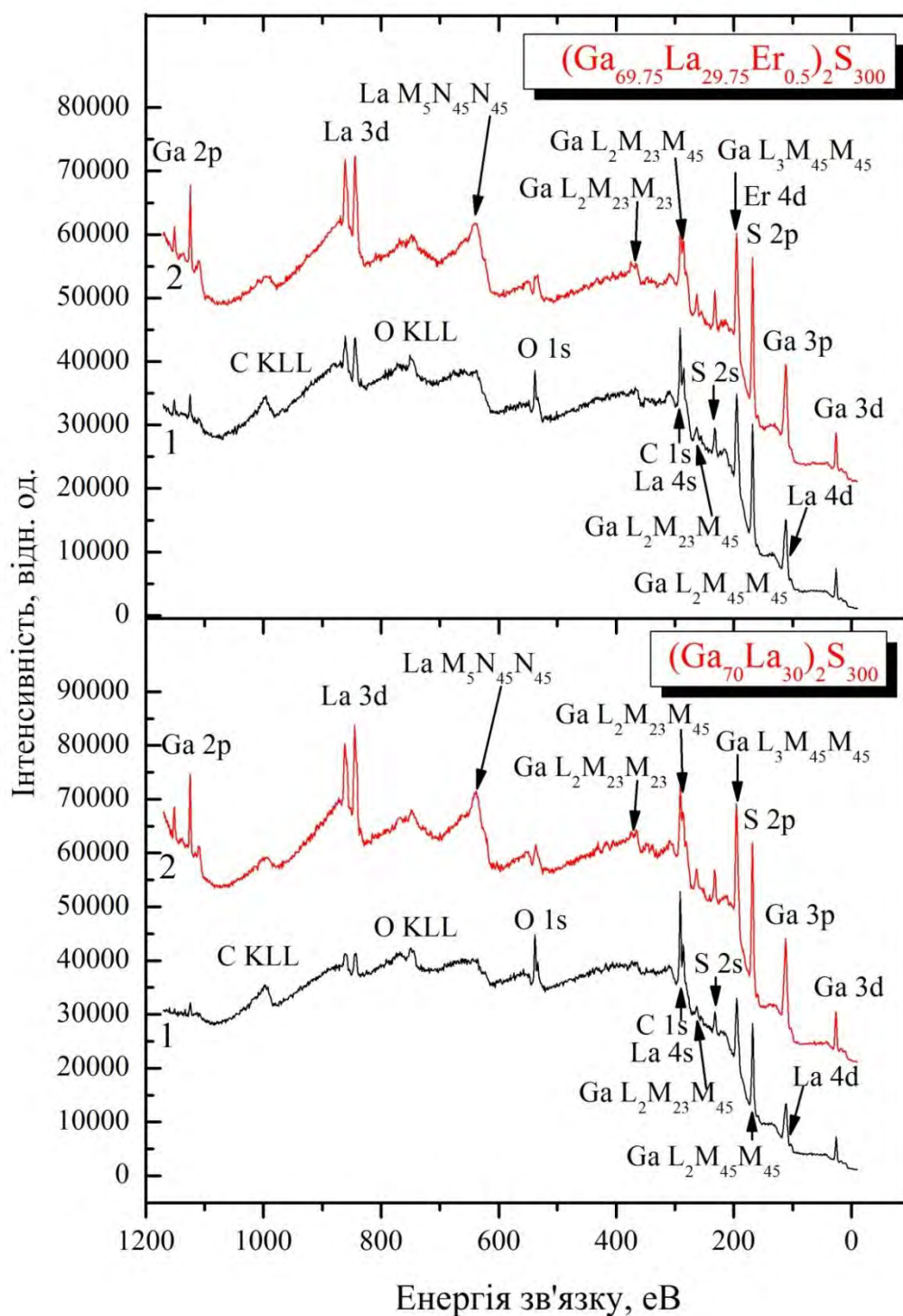


Рис. 2.26. Рентгенівські фотоелектронні спектри поверхонь монокристалів  $(Ga_{70}La_{30})_2S_{300}$ ,  $(Ga_{69.75}La_{29.75}Er_{0.5})_2S_{300}$  [197]: 1 – неопромінених; 2 –  $Ar^+$ -опромінених.

поверхнях і різко зменшуються після  $\text{Ag}^+$ -опромінення. Це обумовлено тим, що хоч поверхні кристалів  $(\text{Ga}_{70}\text{La}_{30})_2\text{S}_{300}$  та  $(\text{Ga}_{69,75}\text{La}_{29,75}\text{Er}_{0,5})_2\text{S}_{300}$  зазнавали досить тривалого впливу перебуваючи на повітрі, хімічна взаємодія з киснем є досить слабкою. Тому можемо припустити, що гігроскопічність кристалічних поверхонь  $(\text{Ga}_{70}\text{La}_{30})_2\text{S}_{300}$  і  $(\text{Ga}_{69,75}\text{La}_{29,75}\text{Er}_{0,5})_2\text{S}_{300}$  є порівняно низькою. Однак ми не досягли повного видалення атомів кисню такою обробкою поверхні. Крім того, не виявлено елементів тонкої структури у формах спектрів  $\text{C } 1s$  на максимумах енергії зв'язку, які можна було б віднести до утворення карбонатів.

Для неопромінених і  $\text{Ag}^+$ -опромінених поверхонь кристалів  $(\text{Ga}_{70}\text{La}_{30})_2\text{S}_{300}$  та  $(\text{Ga}_{69,75}\text{La}_{29,75}\text{Er}_{0,5})_2\text{S}_{300}$  величини енергії зв'язку оцінені за експериментальними даними РФС із найбільш інформативних внутрішніх електронних рівнів, пов'язаних з атомами Ga, La та S. Числові дані наведено в таблиці 2.7, а спектри РФС внутрішніх електронних рівнів подано на рис. 2.27, 2.28 та 2.29.

Зауважимо, що при використанні  $\text{Mg K}\alpha$  збудження, найінтенсивніша лінія РФС, яка пов'язана з ербієм, а саме  $\text{Er } 4d$  спектру внутрішніх електронів, накладається на лінію  $\text{S } 2p$  (рис. 2.28 б). Оскільки вміст атомів Er в кристалі  $(\text{Ga}_{69,75}\text{La}_{29,75}\text{Er}_{0,5})_2\text{S}_{300}$  досить низький, не вдається розділити РФС спектру  $\text{Er } 4d$  від лінії  $\text{S } 2p$ , що накладається. Подібний ефект раніше спостерігався в дослідженнях РФС для монокристалу  $(\text{Ga}_{54,59}\text{In}_{44,66}\text{Er}_{0,75})_2\text{S}_{300}$  [176].

Як видно з рис. 2.27, 2.28 та 2.29 і даних, наведених у таблиці 2.8, РФС спектри внутрішніх електронів, отримані для монокристалів  $(\text{Ga}_{70}\text{La}_{30})_2\text{S}_{300}$  та  $(\text{Ga}_{69,75}\text{La}_{29,75}\text{Er}_{0,5})_2\text{S}_{300}$ , виглядають подібними один одному за формою і величиною енергії зв'язку в обох монокристалах. Отже, концентрація ербію є досить малою, щоб викликати видимі зміни величини хімічного зв'язку в сполуках, що розглядаються. Крім того, як показали дослідження спектрів РФС валентної зони (рис. 2.30), не спостерігається значних змін в енергетичних розподілах електронних станів в області валентної зони

Таблиця 2.7

Енергії зв'язку (в еВ\*) основних елементів для внутрішніх рівнів  
неопромінених і  $\text{Ar}^+$ -опромінених поверхонь монокристалів

$(\text{Ga}_{70}\text{La}_{30})_2\text{S}_{300}$  та  $(\text{Ga}_{69,75}\text{La}_{29,75}\text{Er}_{0,5})_2\text{S}_{300}$

Зразок / поверхня	Внутрішні рівні					
	S 2p	S 2s	La 3d <sub>5/2</sub>	La 3d <sub>3/2</sub>	Ga 2p <sub>3/2</sub>	Ga 2p <sub>1/2</sub>
$(\text{Ga}_{70}\text{La}_{30})_2\text{S}_{300}$ / неопромінена поверхня	161,4	225,4	837,8	854,7	1117,6	1144,4
$(\text{Ga}_{70}\text{La}_{30})_2\text{S}_{300}$ / $\text{Ar}^+$ - опромінена поверхня	161,5	225,5	837,8	854,7	1117,5	1144,4
$(\text{Ga}_{69,75}\text{La}_{29,75}\text{Er}_{0,5})_2\text{S}_{300}$ / неопромінена поверхня	161,4	225,5	837,7	854,6	1117,7	1144,5
$(\text{Ga}_{69,75}\text{La}_{29,75}\text{Er}_{0,5})_2\text{S}_{300}$ / $\text{Ar}^+$ -опромінена поверхня	161,4	225,5	837,8	854,6	1117,6	1144,4

\*Похибка вимірювань становить  $\pm 0,1$  еВ

(на рис. 2.30 позначено VB) при переході від  $(\text{Ga}_{70}\text{La}_{30})_2\text{S}_{300}$  до  $(\text{Ga}_{69,75}\text{La}_{29,75}\text{Er}_{0,5})_2\text{S}_{300}$ . Можна припустити, що це обумовлено відносно малим вмістом ербію у дослідженому кристалі  $(\text{Ga}_{69,75}\text{La}_{29,75}\text{Er}_{0,5})_2\text{S}_{300}$ . Крім того, наші результати РФС виявляють, що бомбардування  $\text{Ar}^+$ -іонами з дозою  $5,3 \cdot 10^{16}$  іонів/см<sup>2</sup> не викликає змін в стехіометрії поверхонь кристалів  $(\text{Ga}_{70}\text{La}_{30})_2\text{S}_{300}$  та  $(\text{Ga}_{69,75}\text{La}_{29,75}\text{Er}_{0,5})_2\text{S}_{300}$ . Це вказує на високу хімічну стійкість двох досліджуваних сполук по відношенню до  $\text{Ar}^+$ -опромінення. Отже, обробка поверхні  $\text{Ar}^+$ -іонами не змінює розподіл енергії електронних станів в області валентної зони досліджених монокристалів (рис. 2.30).

Оскільки монокристал  $(\text{Ga}_{70}\text{La}_{30})_2\text{S}_{300}$  є новий і малодосліджений, його

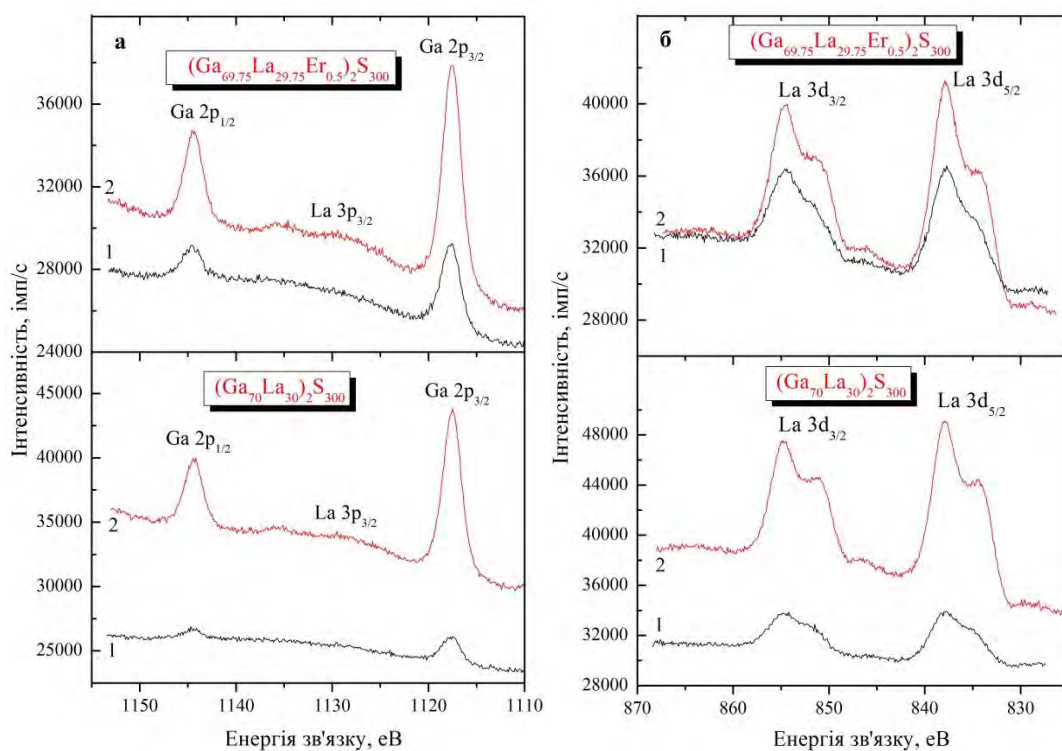


Рис. 2.27. Спектри РФС внутрішніх рівнів Ga 2p, La 3d для 1 – неопромінених; 2 –  $\text{Ar}^+$ -опромінених поверхонь монокристалів  $(\text{Ga}_{70}\text{La}_{30})_2\text{S}_{300}$  та  $(\text{Ga}_{69.75}\text{La}_{29.75}\text{Er}_{0.5})_2\text{S}_{300}$ .

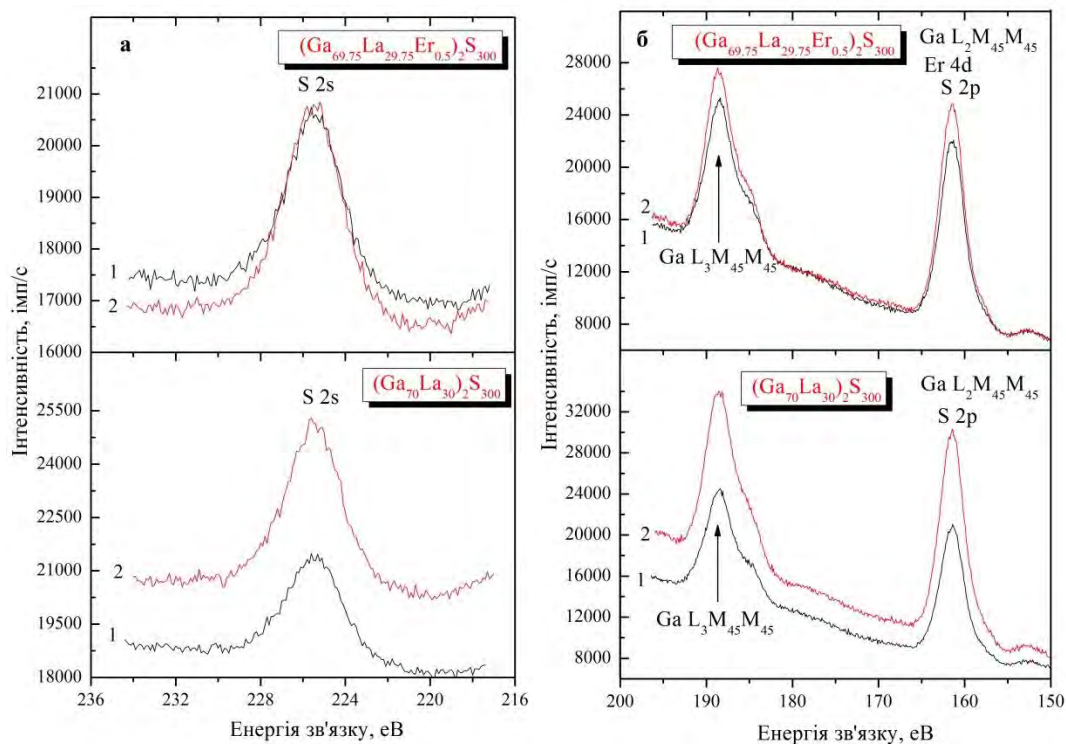


Рис. 2.28. Спектри РФС внутрішніх рівнів S 2s, S 2p для 1 – неопромінених; 2 –  $\text{Ar}^+$ -опромінених поверхонь монокристалів  $(\text{Ga}_{70}\text{La}_{30})_2\text{S}_{300}$  та  $(\text{Ga}_{69.75}\text{La}_{29.75}\text{Er}_{0.5})_2\text{S}_{300}$ .

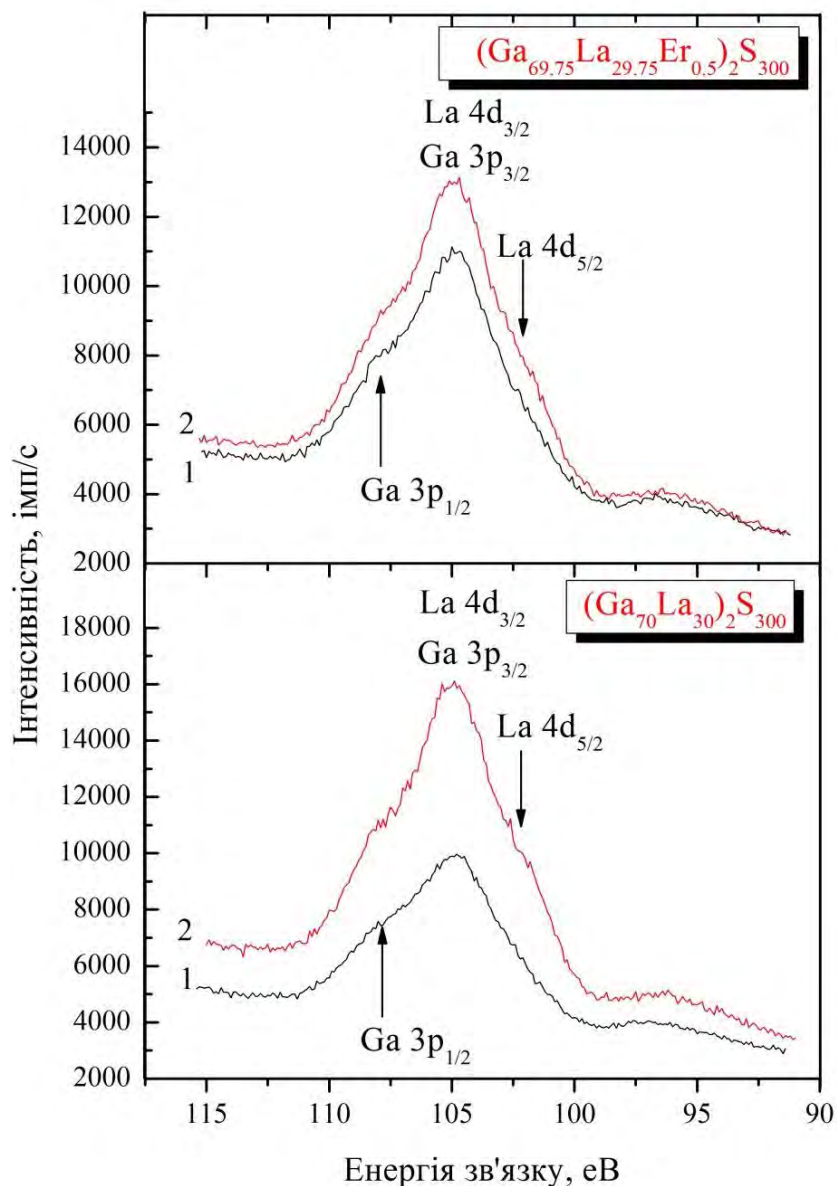


Рис. 2.29. Спектри РФС внутрішніх рівнів La 4d, Ga 3p для 1 – неопромінених; 2 –  $\text{Ar}^+$ -опромінених поверхонь монокристалів  $(\text{Ga}_{70}\text{La}_{30})_2\text{S}_{300}$  та  $(\text{Ga}_{69,75}\text{La}_{29,75}\text{Er}_{0,5})_2\text{S}_{300}$ .

електронна структура не була врахована для розрахунку зонної структури. Проте для ряду споріднених тернарних Ga та/або La сульфідів, розрахунки першої основної зонної структури та експериментальні рентгенівські спектроскопічні дослідження показали, що область валентної зони (VB) характеризується значним внеском S 3p і Ga 4p електронних станів (наприклад, [154; 176; 191-193]). Тому, в даній дисертаційній роботі, ми



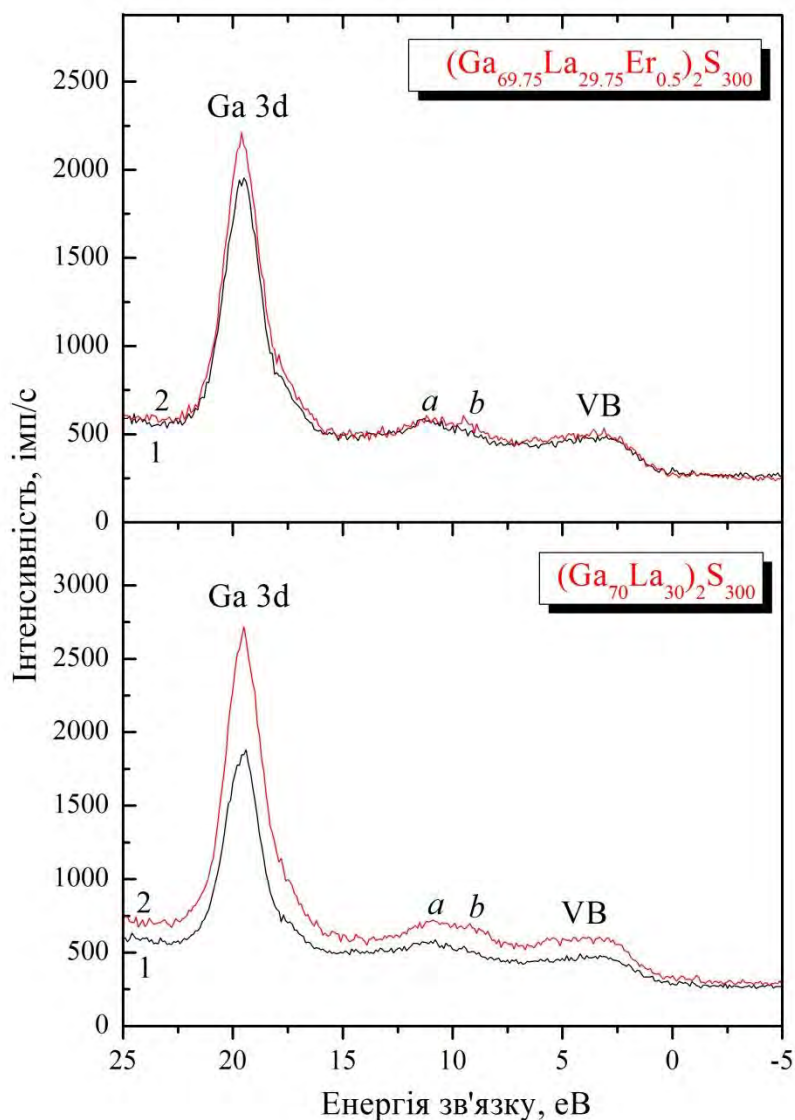


Рис. 2.30. Спектри РФС валентної зони для 1 – неопромінених; 2 –  $\text{Ar}^+$ -опромінених поверхонь монокристалів  $(\text{Ga}_{70}\text{La}_{30})_2\text{S}_{300}$  та  $(\text{Ga}_{69,75}\text{La}_{29,75}\text{Er}_{0,5})_2\text{S}_{300}$

дослідили для кристалу  $(\text{Ga}_{70}\text{La}_{30})_2\text{S}_{300}$  рентгенівське емісійне випромінювання смуг  $\text{S K}\beta_{1,3}$  і  $\text{Ga K}\beta_2$ , розподіл енергії станів  $\text{S 3p}$  і  $\text{Ga 4p}$  відповідно, і порівняли їх на єдиній енергетичній шкалі зі спектрами РФС та валентної зони. Така методика, зазвичай, застосовується для об'єднання можливостей РФС та PEC [179; 194] при розпізнаванні особливостей розташування електронних станів у валентній зоні різними атомами, з яких складаються тверді тіла [181; 183; 195]. Порівняння спектрів РФС та PEC кристалу  $(\text{Ga}_{70}\text{La}_{30})_2\text{S}_{300}$  представлено на рис. 2.31. Нуль енергії



рентгенівського випромінювання смуг  $S K\beta_{1,3}$  і  $Ga K\beta_2$  і спектр РФС валентної зони кристалу  $(Ga_{70}La_{30})_2S_{300}$ , (рис. 2.31) відповідає енергетичному положенню рівня Фермі, яке визначено аналізатором енергії PHOIBOS 150, що використовується в UHV-аналітичній системі (UHV-Analysis-System).

На рис. 2.31 показано, що в єдиній енергетичній шкалі максимум смуги рентгенівського випромінювання  $S K\beta_{1,3}$  розташований у верхній частині валентної зони спектру РФС, а максимальні внески від  $Ga 4p$ -станів здійснені

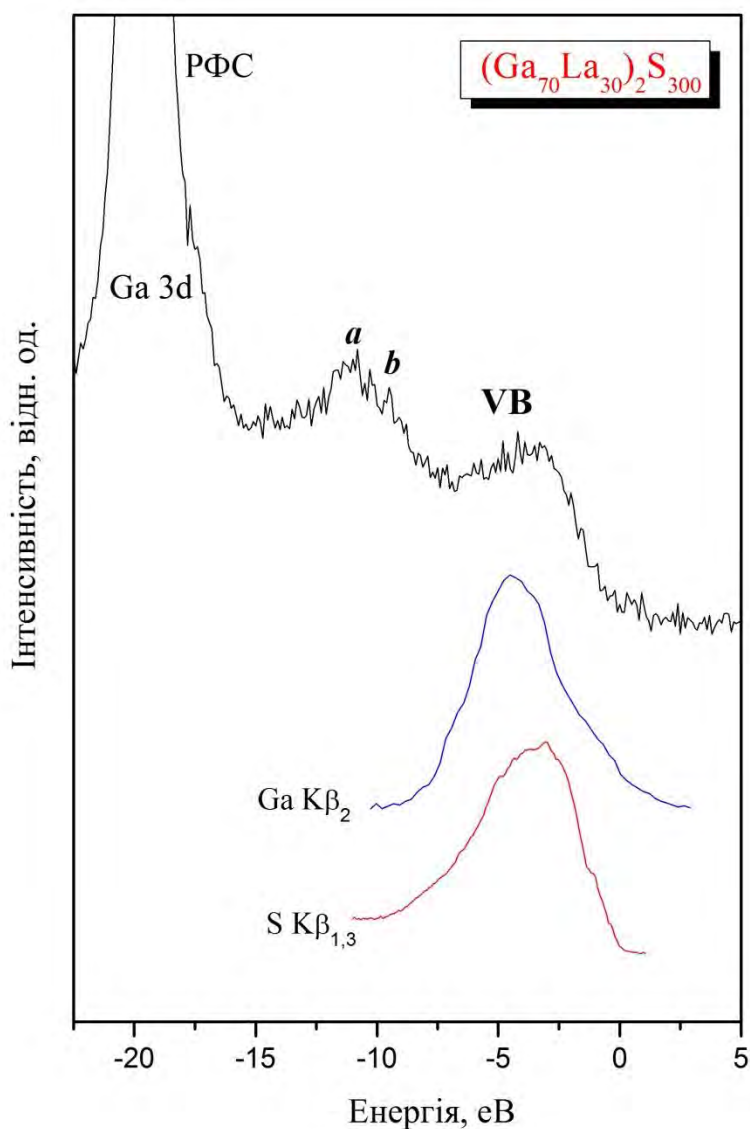


Рис. 2.31. Порівняння рентгенівського випромінювання за єдиною енергетичною шкалою рентгенівських емісійних смуг  $Ga K\beta_2$  та  $S K\beta_{1,3}$  зі спектром РФС валентної зони монокристалу  $(Ga_{70}La_{30})_2S_{300}$ .

в центральній і верхній частинах валентної зони сполуки  $(\text{Ga}_{70}\text{La}_{30})_2\text{S}_{300}$ . Як вказують експериментальні дані РФС і РЕС (рис. 2.31), в інші частини валентної зони цього тернарного сульфїду стани S 3p і Ga 4p теж дають деякий внесок.

Цікавим фактом є те, що подібний розподіл енергії електронних станів S 3p і Ga 4p характерний для валентної зони потрійного сульфїду  $\beta\text{-LaGaS}_3$  [154], який є ізоструктурним для сполуки  $(\text{Ga}_{70}\text{La}_{30})_2\text{S}_{300}$ . Очевидно, що деякі внески електронних станів, які пов'язані з атомами La (головним чином La 5d [154]), а також стану Ga 4s повинні надходити до валентної зони сульфїду  $(\text{Ga}_{70}\text{La}_{30})_2\text{S}_{300}$ . Проведені експериментальні дослідження не дозволяють проводити вимірювання та аналіз розподілу енергії станів La 5d і Ga 4s в розглянутому кристалі.

## Висновки до розділу 2

1. Експериментально встановлено оптимальні умови синтезу стекол  $\text{AgGaSe}_2 + \text{GeS}_2 \rightleftharpoons \text{AgGaS}_2 + \text{GeSe}_2$ ,  $\text{Er}_2\text{S}_3\text{--Ag}_{0,05}\text{Ga}_{0,05}\text{Ge}_{0,95}\text{S}_2$ ,  $\text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{La}_2\text{S}_3 - \text{Er}_2\text{S}_3$ , та оптимальні умови для вирощування монокристалів  $(\text{Ga}_{55}\text{In}_{45})_2\text{S}_{300}$ ,  $(\text{Ga}_{54,59}\text{In}_{44,66}\text{Er}_{0,75})_2\text{S}_{300}$ ,  $(\text{Ga}_{70}\text{La}_{30})_2\text{S}_{300}$  і  $(\text{Ga}_{69,75}\text{La}_{29,75}\text{Er}_{0,5})_2\text{S}_{300}$  для отримання світловипромінюючих середовищ. Продемонстровано, що сульфідні монокристали та склоподібні сплави виявили високу розчинність іонів ербію в кристалічних і скляних матрицях.

2. Дослідження структури стекол  $\text{HgS--GeS}_2$  свідчить, що матриця, модифікована домішкою (0 – 42 мол.%)  $\text{HgS}$ , є достатньо стабільною і структурно близькою до «чистого»  $\text{GeS}_2$ . При максимальному вмісті модифікатора (50 мол.%  $\text{HgS}$ ) формуються мікрообласті сполуки  $\text{Hg}_4\text{GeS}_6$ . Широку область склування та значні структурні зміни, в межах першої та другої координаційних сфер, виявлено в склоподібних сплавах системи  $\text{AgGaSe}_2 + \text{GeS}_2 \rightleftharpoons \text{AgGaS}_2 + \text{GeSe}_2$ , в якій відбувається заміна халькогену (S  $\rightarrow$  Se). Зростання середніх міжатомних відстаней, розрахованих на основі

функцій радіального розподілу сплавів, свідчить про збільшення кількості Ge – Se і зменшення Ge – S зв'язків.

3. Рентгеноструктурний аналіз та моделювання кристалічної структури показав, що кристали  $(\text{Ga}_{55}\text{In}_{45})_2\text{S}_{300}$  та  $(\text{Ga}_{54,59}\text{In}_{44,66}\text{Er}_{0,75})_2\text{S}_{300}$  мають гексагональну симетрію (пр. гр.  $\text{P6}_1$ ), утворені з тетраедрів атомів сульфуру, які оточені атомами галію та тригональних біпірамід атомів сульфуру, що оточені атомами індію. Монокристали  $(\text{Ga}_{70}\text{La}_{30})_2\text{S}_{300}$  та  $(\text{Ga}_{69,75}\text{La}_{29,75}\text{Er}_{0,5})_2\text{S}_{300}$  проіндексовані в орторомбічній сингонії (пр. гр.  $\text{Pna}2_1$ ), а розраховані структурні параметри вказують на збільшення елементарної комірки при додаванні до них ербію.

4. Вперше досліджено електронну структуру монокристалів  $(\text{Ga}_{55}\text{In}_{45})_2\text{S}_{300}$ ,  $(\text{Ga}_{54,59}\text{In}_{44,66}\text{Er}_{0,75})_2\text{S}_{300}$ ,  $(\text{Ga}_{70}\text{La}_{30})_2\text{S}_{300}$  та  $(\text{Ga}_{69,75}\text{La}_{29,75}\text{Er}_{0,5})_2\text{S}_{300}$  із використанням методу рентгенівської фотоелектронної спектроскопії. На основі спектрів РФС розраховано енергії зв'язку найважливіших внутрішніх електронних рівнів, пов'язаних з Ga, In, La та S. Експериментальні результати показали, що легування Er та опромінення поверхні  $\text{Ag}^+$ -іонами не призводить до значних змін в спектрах РФС і в енергетичному розподілу електронних станів в області валентної зони.

### РОЗДІЛ 3

## ВПЛИВ ДОМІШОК НА СПЕКТРИ ОПТИЧНОГО ПОГЛИНАННЯ ТА КОМБІНАЦІЙНОГО РОЗСІЮВАННЯ СВІТЛА СТЕКОЛ І МОНОКРИСТАЛІВ

В цьому розділі досліджено спектри оптичного поглинання халькогенідних стекол систем  $\text{HgS-GeS}_2$ ,  $\text{AgGaSe}_2+\text{GeS}_2 \rightleftharpoons \text{AgGaS}_2+\text{GeSe}_2$ ,  $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{--La}_2\text{S}_3$ , перерізу  $\text{Er}_2\text{S}_3\text{--Ag}_{0,05}\text{Ga}_{0,05}\text{Ge}_{0,95}\text{S}_2$ , а також монокристалів  $(\text{Ga}_{55}\text{In}_{45})_2\text{S}_{300}$ ,  $(\text{Ga}_{54,59}\text{In}_{44,66}\text{Er}_{0,75})_2\text{S}_{300}$ ,  $(\text{Ga}_{70}\text{La}_{30})_2\text{S}_{300}$ ,  $(\text{Ga}_{69,75}\text{La}_{29,75}\text{Er}_{0,5})_2\text{S}_{300}$  у видимому та близькому інфрачервоному діапазонах, оцінено їх енергію забороненої зони в залежності від компонентного складу. Проаналізовано спектри комбінаційного розсіювання світла халькогенідних напівпровідників, встановлено основні структурні групи, які визначають оптичні властивості стекол та монокристалів.

### 3.1. Оптичні властивості стекол системи $\text{HgS-GeS}_2$

Оптичні властивості халькогенідних напівпровідників вивчають протягом багатьох десятиліть. Найбільше досліджені аморфні та кристалічні халькогеніди систем  $\text{Ge-X}$ ,  $\text{Ga-X}$ ,  $\text{As-X}$  ( $X = \text{S, Se, Te}$ ), які модифіковані домішками металів [198-201] та леговані РЗМ [202-204]. Введені домішки металів, зазвичай, електрично і оптично неактивні. В склоутворюючій матриці домішкові атоми перебудовують своє локальне оточення, внаслідок чого відбувається насичення їх валентних зв'язків. В літературних джерелах недостатньо уваги приділяється впливу «важких» металів на трансформацію структури, ширину забороненої зони та спектри оптичного поглинання у видимому та близькому інфрачервоному діапазонах.

Спектрально-оптичні властивості халькогенідних стекол на основі  $\text{GeS}_2$  детально вивчалися в роботах [205-207]. Дослідження спектрів оптичного поглинання в області фундаментального поглинання та комбінаційного розсіювання світла стекол системи  $\text{HgS-GeS}_2$  з урахуванням

рентгеноструктурного аналізу сплавів, результати якого розглянуто в попередньому розділі «*Технологія отримання та структура халькогенідних напівпровідників*», дозволить встановити вплив трансформації структури скляної матриці на їх оптичні властивості.

На рис. 3.1 приведено спектри оптичного поглинання стекол системи HgS–GeS<sub>2</sub> при 0, 15, 25, 30 та 40 мол. % HgS в діапазоні 2-3,1 еВ при кімнатній температурі. Як видно з рисунку, який подано в напівлогарифмічній шкалі, в спектральному інтервалі 2,5-3 еВ для всіх

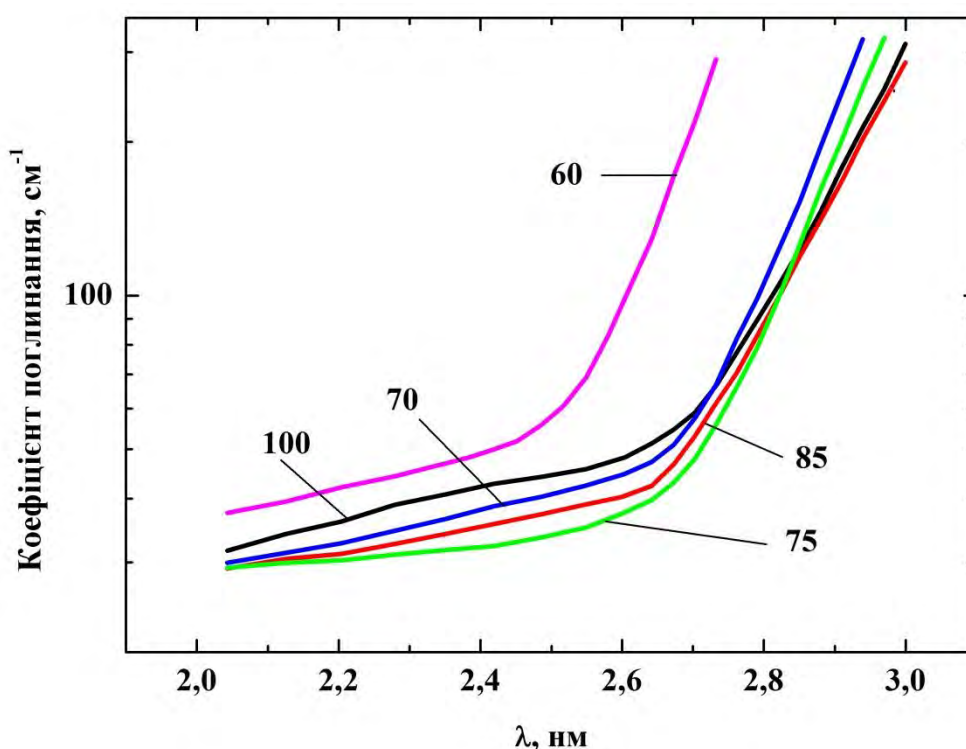


Рис. 3.1. Спектри оптичного поглинання стекол системи HgS–GeS<sub>2</sub>. (Цифрами вказано мол. % GeS<sub>2</sub>).

графіків спостерігаємо експоненційну залежність коефіцієнта поглинання ( $\alpha$ ) від енергії фотонів ( $h\nu$ ). Отже, край смуги власного поглинання описується відомим правилом Урбаха, характерним для неупорядкованих систем [31; 208]:

$$\alpha(h\nu, T) = \alpha_0 \exp \frac{(h\nu - E_g(T))}{\Delta E} \quad (3.1)$$

$\alpha_0$  – константа;  $h\nu$  – енергія фотонів;  $E_g(T)$  – енергія забороненої зони, що залежить від температури,  $\Delta E = d(h\nu)/d(\ln \alpha)$  – параметр, що визначає стрімкість краю поглинання або функція неупорядкованості, яка існує в системі.

Експоненційна залежність коефіцієнта поглинання в області власного поглинання обумовлена переходами між «хвостами» густини станів у валентній зоні та зоною провідності. Їх форма та розмір залежать від типу та природи неупорядкованостей, які наявні у напівпровідниках [24].

Зменшення вмісту  $\text{GeS}_2$  до 85 мол. % (збільшення  $\text{HgS}$  до 15 мол. %) не приводить до змін в положенні краю оптичного поглинання. В зразку із 75 мол. %  $\text{GeS}_2$  змінюється нахил краю поглинання, а при подальшому зменшенні цієї компоненти (70, 60 мол. %  $\text{GeS}_2$ ) відбувається зміщення краю оптичного поглинання в низькоенергетичну сторону. За спектральними залежностями  $\alpha(h\nu)$  в області краю оптичного поглинання оцінено енергію забороненої зони  $E_g$  (енергія квантів  $h\nu$  для яких  $\alpha = 100 \text{ см}^{-1}$ ). Результати подано в таблиці 3.1.

Таблиця 3.1

Енергія забороненої зони стекол системи  $\text{HgS-GeS}_2$

мол. % $\text{GeS}_2$	100	85	75	70	60
$E_g, \pm 0,01 \text{ eV}$	2,82	2,82	2,82	2,79	2,61

Максимальне зменшення енергії забороненої зони (близько  $\sim 0,2 \text{ eV}$ ) відбувається при переході від 70 до 60 мол. %  $\text{GeS}_2$ . Згідно з діаграмою стану [209] в системі  $\text{HgS-GeS}_2$  в концентраційному інтервалі (100-60) мол. %  $\text{GeS}_2$  первинно кристалізуються структурні одиниці  $\text{GeS}_2$  і вторинно  $\text{Hg}_4\text{GeS}_6$ . При 58 мол. %  $\text{GeS}_2$  існує подвійна евтектична точка, в якій одночасно кристалізуються структурні одиниці  $\text{GeS}_2$  і  $\text{Hg}_4\text{GeS}_6$ . Якщо склад

склоподібного сплаву близький до евтектичної точки то, ймовірно, він містить більшу кількість структурних одиниць  $\text{Hg}_4\text{GeS}_6$  порівняно зі сплавами з меншим вмістом  $\text{HgS}$ . Завдяки атомам  $\text{Hg}$  відбувається деяка металізація зв'язку в структурі скла, що обумовлює зменшення енергії забороненої зони.

Для того щоб з'ясувати особливості міжатомних зв'язків та формування структурних фрагментів в стеклах системи  $\text{HgS-GeS}_2$ , проаналізовано спектри комбінаційного розсіювання світла [210] (рис. 3.2).

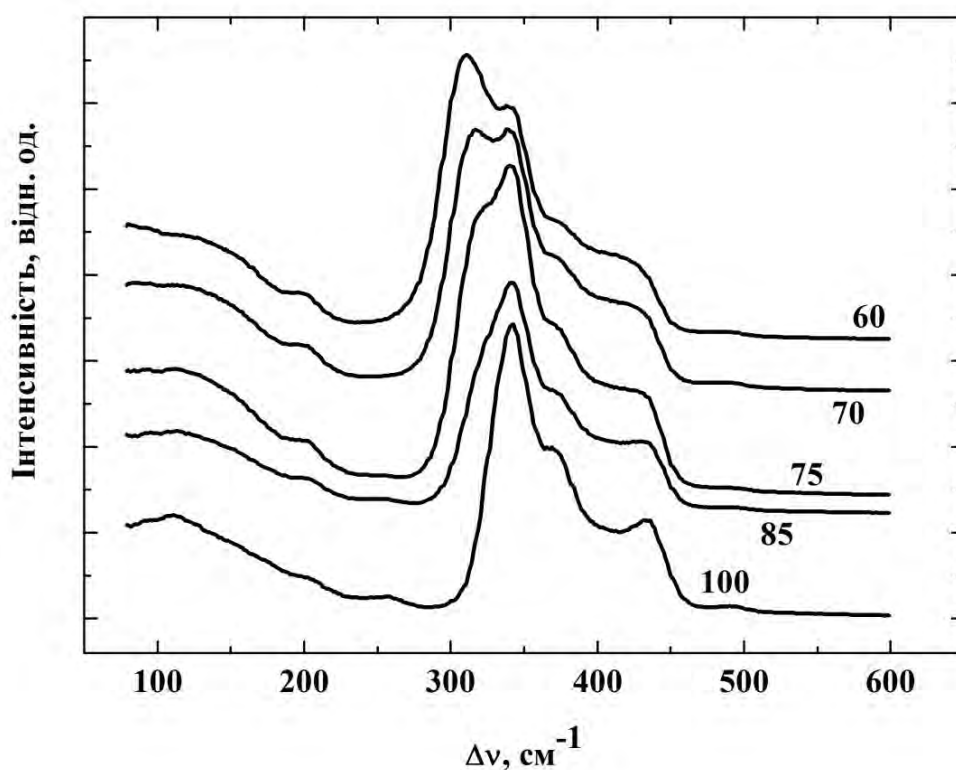


Рис. 3.2. Спектри КРС стекел системи  $\text{HgS-GeS}_2$  [210]. (Цифрами вказано мол. %  $\text{GeS}_2$ ).

Форма та положення максимуму для зразка без домішки  $\text{HgS}$  є типовими для скла  $\text{GeS}_2$  [211; 212]. Склоутворююча матриця таких стекел побудована з тетраедрів  $\text{GeS}_4$ , які, зазвичай, об'єднані через їх вершини та ребра [213]. При зменшенні вмісту  $\text{GeS}_2$  інтенсивність смуг розсіювання зменшується. Крім того, в інтервалі  $290\text{-}320\text{ cm}^{-1}$  з'являється додаткова смуга, інтенсивність якої

зростає зі збільшенням вмісту HgS. Найбільших трансформацій зазнає спектр КРС з мінімальним (60 мол. %) вмістом дисульфиду германію, в якому домінує вже інша смуга розсіювання ( $\sim 311 \text{ см}^{-1}$ ). На рис. 3.3 показано розклад спектрів КРС на окремі компоненти (гаусові криві) для стекел із максимальним та мінімальним вмістом  $\text{GeS}_2$ .

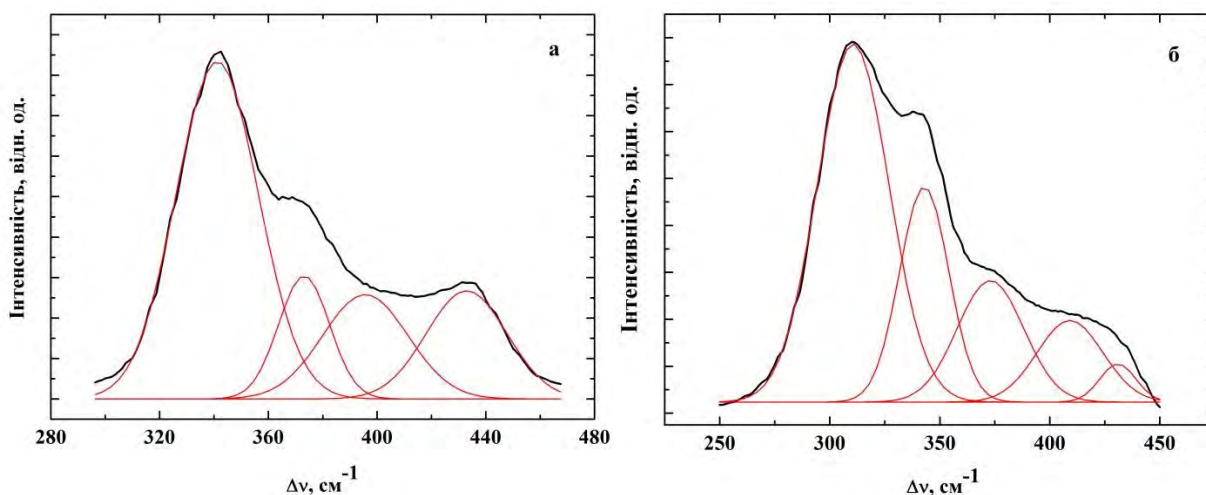


Рис. 3.3. Розклад спектрів КРС на гаусові складові від стекел: а – 100 мол. %  $\text{GeS}_2$ ; б – 60 мол. %  $\text{GeS}_2$ .

Результати розкладу спектрів КРС подано в таблиці 3.2.

Таблиця 3.2

Максимуми компонент розкладу спектрів КРС стекел із  
100 та 60 мол. %  $\text{GeS}_2$

Смуга розсіювання	1 $\Delta\nu, \text{см}^{-1}$	2 $\Delta\nu, \text{см}^{-1}$	3 $\Delta\nu, \text{см}^{-1}$	4 $\Delta\nu, \text{см}^{-1}$	5 $\Delta\nu, \text{см}^{-1}$
100 % $\text{GeS}_2$	341	373	397	432	
60 % $\text{GeS}_2$	342	373	408	431	311

Найінтенсивніша смуга 1 обумовлена симетричними коливаннями від кутооб'єднаних тетраедрів  $[\text{GeS}_4]$ , які формують склоутворюючу матрицю сплаву. Смуга з максимумом  $373 \text{ см}^{-1}$  виникає завдяки коливанням від



тетраедрів  $[\text{GeS}_4]$ , які об'єднані спільним ребром. Смуга 3 відповідає антисиметричній коливній моді від куттоб'єднаних груп  $[\text{GeS}_{4/2}]$ . При збільшенні долі  $\text{HgS}$  у складі скла максимум цієї смуги зазнає поступового зміщення (від 397 до 408  $\text{см}^{-1}$ ). Остання смуга ( $\Delta\nu=432 \text{ см}^{-1}$ ), яка проявляється в спектрах обох зразків, обумовлена коливаннями структурних груп  $[\text{S}_3\text{Ge-S-GeS}_3]$  [214], які пов'язані містковим сульфуром.

Аналіз смуг розсіювання свідчить, що основними структурними одиницями, які формують склоутворюючу матрицю у всіх стеклах є тетраедри  $\text{GeS}_4$ . Особливої уваги заслуговує додаткова смуга 5, яка виділяється в спектрі КРС зразка з 60 мол. %  $\text{GeS}_2$ . Компонентний склад цього сплаву, згідно з діаграмою стану [209], близький до евтектики (42 мол.%  $\text{HgS}$ -58 мол. %  $\text{GeS}_2$ ), в якому одночасно формуються структурні одиниці  $\text{GeS}_2$  і  $\text{Hg}_4\text{GeS}_6$ . Тому ми вважаємо, що коливна мода з частотою 311  $\text{см}^{-1}$  пов'язана зі зростанням кількості структурних одиниць  $\text{Hg}_4\text{GeS}_6$ , що відіграють особливо важливу роль у формуванні структури скла з великим вмістом  $\text{HgS}$ . Це узгоджується із дослідженнями, які розглянуто в розділі «Рентгеноструктурне дослідження сплавів системи  $\text{HgS-GeS}_2$ ». Згідно з цими даними, значні зміни структурних параметрів (зменшення середніх міжатомних відстаней, координаційних чисел) відбуваються в зразках, в яких  $\text{GeS}_2 \leq 60$  мол.%. Крім того, знаходимо підтвердження того факту, що структура – це основний чинник, що визначає фізичні властивості твердих тіл. Проведені дослідження свідчать, що відбувається кореляція між трансформаційними змінами структури скла і оптичними властивостями: зменшення енергії забороненої зони при збільшенні  $\text{HgS}$ .

### **3.2. Концентраційні залежності оптичних властивостей склоподібних сплавів системи $\text{HgS-Ga}_2\text{S}_3\text{-GeS}_2$**

Введення домішок до стекол синтезованих на основі  $\text{GeS}_2$  зменшує оптичну прозорість у видимому та ІЧ діапазонах, але не супроводжується утворенням локальних максимумів в спектрах поглинання [199; 122].

Зокрема, компонента  $\text{Ga}_2\text{S}_3$  не є склоутворювачем, але при поєднанні з  $\text{GeS}_2$  утворюється порівняно широка область склоутворення [215]. Крім того, квантовий вихід люмінесценції можна підвищити введенням  $\text{Ga}_2\text{S}_3$  в  $\text{Eg}$ -легований дисульфід германію [45; 216]. Варто зауважити, що наразі у літературних джерелах не приділено достатньо уваги щодо вивчення халькогенідних стекол із домішками важких металів. Введення таких хімічних елементів дозволить зменшити енергію фононів склоутворюючої матриці, що є важливим для застосування в оптоелектронній техніці.

В системі  $\text{HgS-Ga}_2\text{S}_3\text{-GeS}_2$  досліджено оптичні властивості стекол із різним вмістом  $\text{HgS}$  та  $\text{Ga}_2\text{S}_3$ . На рис. 3.4 для цієї системи представлено проекцію поверхні ліквідуса, яка утворена сімома полями первинної кристалізації (фази  $\text{GeS}_2$ ,  $\gamma\text{-Ga}_2\text{S}_3$ ,  $\delta\text{-Ga}_2\text{S}_3$ ,  $\text{HgS}$ ,  $\text{HgGa}_2\text{S}_4$ ,  $\text{HgGa}_6\text{S}_{10}$ ,  $\text{Hg}_4\text{GeS}_6$ ),

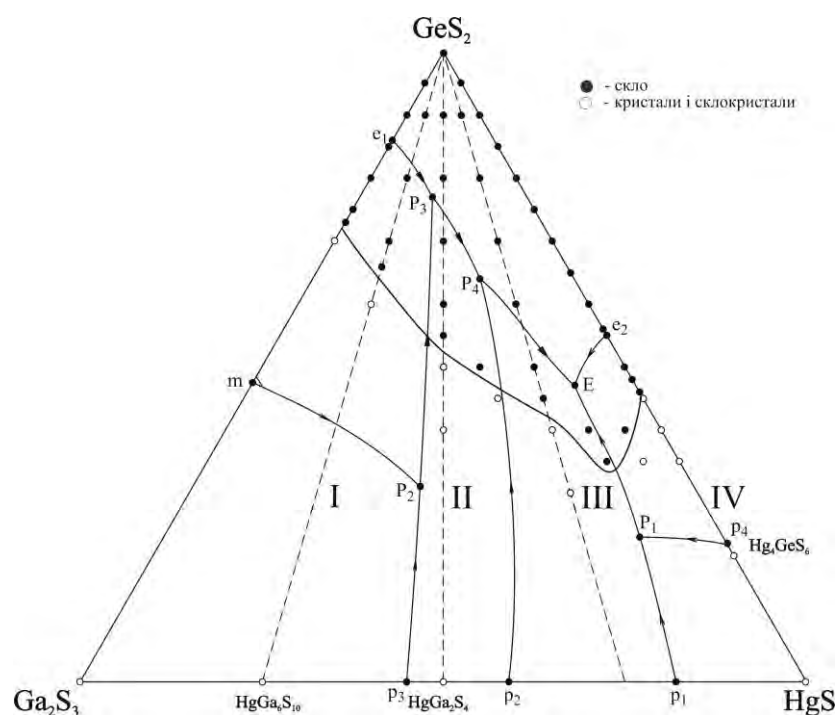


Рис. 3.4. Проекція поверхні ліквідуса та області склування системи  $\text{HgS-Ga}_2\text{S}_3\text{-GeS}_2$  [123].

що розділені моноваріантними лініями [123]. Зміна складу стекол здійснено

за трьома ізоконцентраційними напрямками: I –  $\frac{\text{HgS}}{\text{Ga}_2\text{S}_3} = \frac{1}{3}$ ; II –  $\frac{\text{HgS}}{\text{Ga}_2\text{S}_3} = \frac{1}{1}$ ; III –

$\frac{HgS}{Ga_2S_3} = \frac{3}{1}$  (рис. 3.4, таблиця 3.3). Для стекол системи  $HgS-Ga_2S_3-GeS_2$  у трьох ізоконцентраційних напрямках (рис. 3.5 а, б, в) досліджено спектральні залежності коефіцієнтів поглинання при кімнатній температурі. На вставках до рисунків подано значення коефіцієнтів поглинання при  $h\nu \approx 2$  еВ ( $\lambda \approx 0,6$  мкм) у залежності від компонентного складу сплавів.

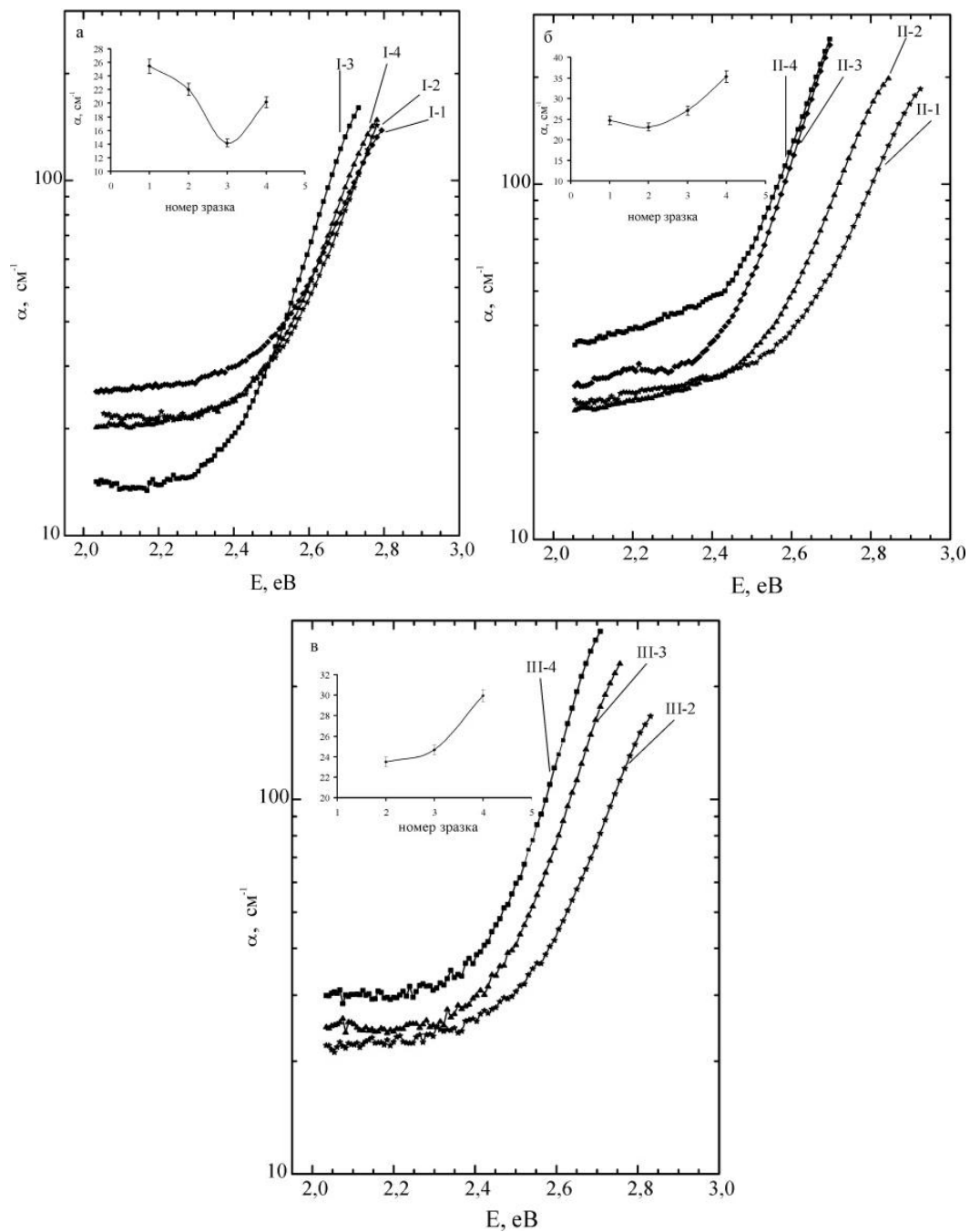


Рис. 3.5. Спектри оптичного поглинання стекол системи  $HgS-Ga_2S_3-GeS_2$ , а, б, в – відповідають ізоконцентраційним напрямкам I, II, III (Позначення на рисунках відповідають номерам зразків із таблиці 3.3).

Таблиця 3.3

Компонентний склад та ширина забороненої зони стекол системи

 $\text{HgS-Ga}_2\text{S}_3\text{-GeS}_2$  (оцінена при  $100 \text{ см}^{-1}$ )

Номер зразка	Концентрація $\text{HgS}$ , $\text{Ga}_2\text{S}_3$ , $\text{GeS}_2$ у склоподібних сплавах											
	$x:y=1:3$				$x:y=1:1$				$x:y=3:1$			
	I				II				III			
	$x$ , мол. % $\text{HgS}$	$y$ , мол. % $\text{Ga}_2\text{S}_3$	$z$ , мол. % $\text{GeS}_2$	$E_g$ , eB	$x$ , мол. % $\text{HgS}$	$y$ , мол. % $\text{Ga}_2\text{S}_3$	$z$ , мол. % $\text{GeS}_2$	$E_g$ , eB	$x$ , мол. % $\text{HgS}$	$y$ , мол. % $\text{Ga}_2\text{S}_3$	$z$ , мол. % $\text{GeS}_2$	$E_g$ , eB
1	2,5	7,5	90	2,72	5	5	90	2,80	–	–	–	–
2	5	15	80	2,72	10	10	80	2,72	15	5	80	2,74
3	7,5	22,5	70	2,66	15	15	70	2,58	22,5	7,5	70	2,63
4	8,5	25,5	66	2,70	20	20	60	2,57	30	10	60	2,57

Як слідує з рис. 3.5, в області краю поглинання залежність  $\alpha(h\nu)$  є експоненційною тобто описується правилом Урбаха (формула 3.1). Ширину забороненої зони ( $E_g$ , таблиця 3.3) оцінено як енергію квантів світла, що відповідає коефіцієнту поглинання  $\alpha=100 \text{ см}^{-1}$  на краю власного поглинання.

Концентраційні залежності  $E_g$  та  $\Delta E$  (стрімкість краю поглинання, формула 3.1) досліджених стекол представлено на рис. 3.6. Як бачимо з таблиці 3.3 та рис. 3.6, збільшення вмісту модифікатора  $\text{HgS}$ , починаючи з деякої концентрації, приводить до зменшення  $E_g$ . Така ж тенденція спостерігається для стекол  $\text{HgS-GeS}_2$  (ізоконцентраційний напрямок IV, рис. 3.4), які не містять  $\text{Ga}_2\text{S}_3$  (таблиця 3.1). Щоб зрозуміти причину змін оптичних параметрів стекол, проаналізовано проекцію поверхні ліквідуса, що представлено на рис. 3.4. В напрямку I між зразками I-1 та I-2 проходить моноваріантна лінія  $e_1\text{-P}_3$ , але значних змін оптичних властивостей для цих зразків не спостерігається. На межі зразків II-2 та II-3 відбувається перехід

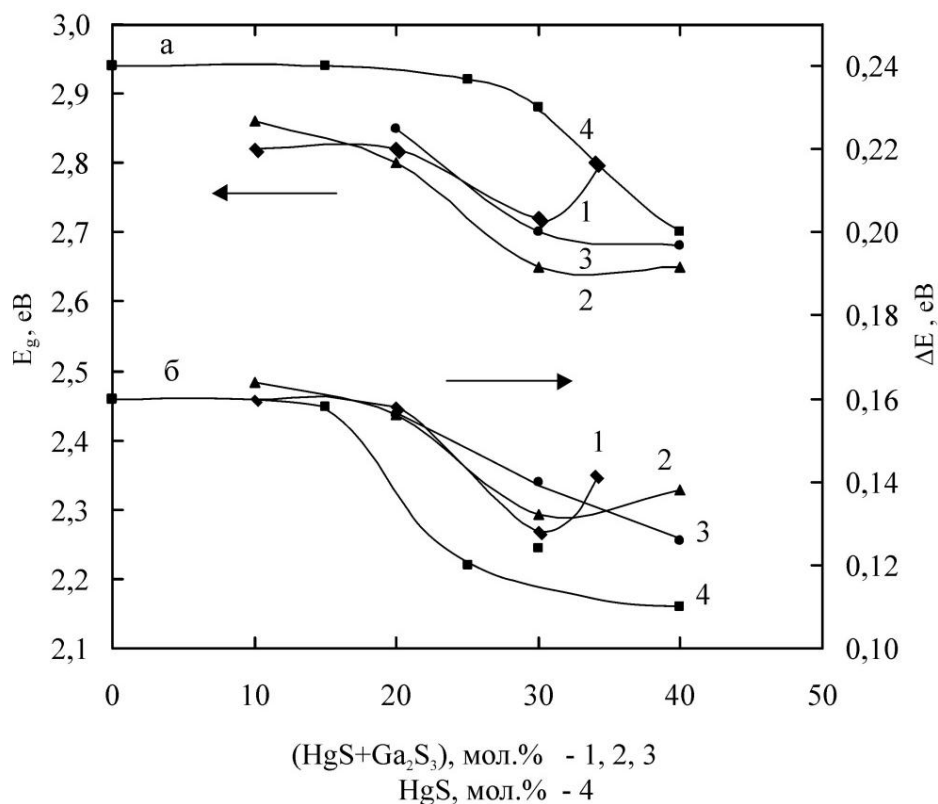


Рис. 3.6. Концентраційна залежність  $E_g$  (а) та параметру неупорядкованості  $\Delta E$  (б) стекол системи  $\text{HgS-Ga}_2\text{S}_3\text{-GeS}_2$ . Криві 1, 2, 3, 4 відповідають ізоконцентраційним напрямкам I, II, III, IV, відповідно.

через моноваріантну лінію  $P_3\text{-}P_4$  і при цьому зменшується  $E_g$ . Зауважимо, що така поведінка параметру  $E_g$  є нетиповою для інших ізоконцентраційних напрямків. Зокрема, параметр  $E_g$  зменшується в напрямку III (зразки III-2, III-3 та III-4), але переходів через евтектичні точки та моноваріантні лінії немає. Отже, зміни оптичних властивостей стекол не пов'язані фазовими особливостями склоподібних сплавів і, очевидно, мають іншу природу.

Порівнювались іонні радіуси елементів катіонної підрешітки основної речовини та домішок. Згідно з літературними джерелами іонні радіуси катіонів:  $\text{Hg}^{2+}$  – 1,1 Å,  $\text{Ge}^{4+}$  – 0,53 Å,  $\text{Ga}^{3+}$  – 0,62 Å [142]. Близькі іонні радіуси галію та германію свідчать, що вони можуть легко заміщувати один одного в катіонній підрешітці. У випадку введення важких хімічних елементів (Hg), ймовірно, відбувається деформація склоутворюючої матриці.

Вважаємо, що зменшення  $E_g$  залежить від іонного радіусу та концентрації Hg. Зокрема, в сплавах за напрямом I концентрація HgS є найменшою (8,5 мол.%), тоді зміна  $E_g$  становить  $\sim 0,10$  еВ. В інших напрямках (II, III) введення 20-30 мол.% HgS приводить до зменшення забороненої зони на  $\sim 0,15$  еВ. Найбільших змін  $E_g$  зазнає в сплавах IV ізоконцентраційного напрямку – додавання 40 мол.% HgS зменшує  $E_g$  на  $\sim 0,20$  еВ. Результати свідчать, що основним чинником змін величини  $E_g$  є введення домішки з великим іонним радіусом, що приводить до трансформації матриці скла та металізації зв'язків.

Утворення «хвостів» густини станів на краях дозволених енергетичних зон зумовлено неупорядкованістю матриці скла, що приводить до експоненційної залежності  $\alpha(h\nu)$  в області власного поглинання [205; 217]. В склоподібних сплавах функція  $\Delta E$  є мірою неупорядкованості структури, яка існує в системі. У досліджених стекол системи HgS-Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-GeS<sub>2</sub> параметр  $\Delta E$  знаходиться в межах 0,1-0,16 еВ, що узгоджується з результатами, що були отримані в роботах [218-220] отриманих для різного роду силікатних та оксидних стекол.

В стеклах з невеликим вмістом домішок (до 20 мол.% HgS або HgS+Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>)  $\Delta E \approx 0,15$  еВ. При збільшенні їх концентрації зменшуються оптичні параметри  $E_g$  та  $\Delta E$  (рис. 3.6, таблиця 3.3.), що свідчить про деяке структурне впорядкування матриць сплавів. Мінімальне значення  $\Delta E$  спостерігаємо в сплавах  $\sim 30$ -40 мол. % (HgS+Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>) для ізоконцентраційних напрямків I, II, III (рис. 3.6, криві 1, 2, 3 ), а також 40 мол. % HgS для напрямку IV (рис. 3.6, крива 4), що відповідає найбільше впорядкованим структурам стекол. Цей факт корелює зі зменшенням коефіцієнта поглинання (вставка на рис. 3.5 а).

Різні типи дефектів та домішок підвищують ступінь неупорядкованості речовини, проявляючись у безструктурному домішковому поглинанні квантів світла. Вважаємо, що при великому вмісті HgS можуть виникати

мікрровключення, які утворені з різних точкових дефектів. Вони не впливають на величину  $\Delta E$ , але можуть ефективно розсіювати світло, зменшуючи прозорість скла, що обумовлює збільшення коефіцієнта поглинання (вставки на рис. 3.5 а, б, в) в зразках з великим вмістом HgS.

### 3.3. Вплив структурної трансформації стекол системи $\text{AgGaSe}_2 + \text{GeS}_2 \rightleftharpoons \text{AgGaS}_2 + \text{GeSe}_2$ на оптичне поглинання при заміні S на Se

Оптичні, електричні властивості та особливості структури халькогенідних стекол залежно від концентрації Ag вивчалися у багатьох роботах [139; 140; 221-223]. Нами були досліджені оптичні властивості стекол системи  $\text{AgGaSe}_2 + \text{GeS}_2 \rightleftharpoons \text{AgGaS}_2 + \text{GeSe}_2$ , компонентний склад яких представлено в таблиці 2.2. Як видно із таблиці 2.2 зміна компонентного складу відбувається в аніонній підрешітці склоутворюючої матриці ( $\text{S} \rightarrow \text{Se}$ ) та при незмінному кількісному складі катіонів – Ag, Ga, Ge.

Спектри оптичного поглинання досліджено в спектральному діапазоні 400-1000 нм при кімнатній температурі (рис. 3.7). Якщо склад сплаву розрахований у мольних відсотках, тоді, згідно із таблиці 2.2, змінюється співвідношення компонент  $\text{GeS}_2$  і  $\text{GeSe}_2$  при незмінному вмісту  $\text{AgGaS}_2$ . Отже, при збільшенні мол.%  $\text{GeS}_2$  край оптичного поглинання зміщується в високоенергетичну сторону спектру. Зауважимо, що на графіках не виявлено жодних домішкових смуг поглинання у видимому та близькому інфрачервоному діапазонах.

На краю власного поглинання (відповідає переходам носіїв із валентної зони в зону провідності) залежність коефіцієнта поглинання  $\alpha$  від енергії квантів  $h\nu$  є експоненційною і визначається відомим правилом Урбаха (формула 3.1) [218; 224]. При зменшенні мол. %  $\text{GeS}_2$  відбувається зменшення прозорості скла тобто збільшується коефіцієнт поглинання  $\alpha$  в області домішкового поглинання. Із спектральних залежностей на краю смуги власного поглинання при коефіцієнті поглинання  $\alpha = 100 \text{ см}^{-1}$  оцінено

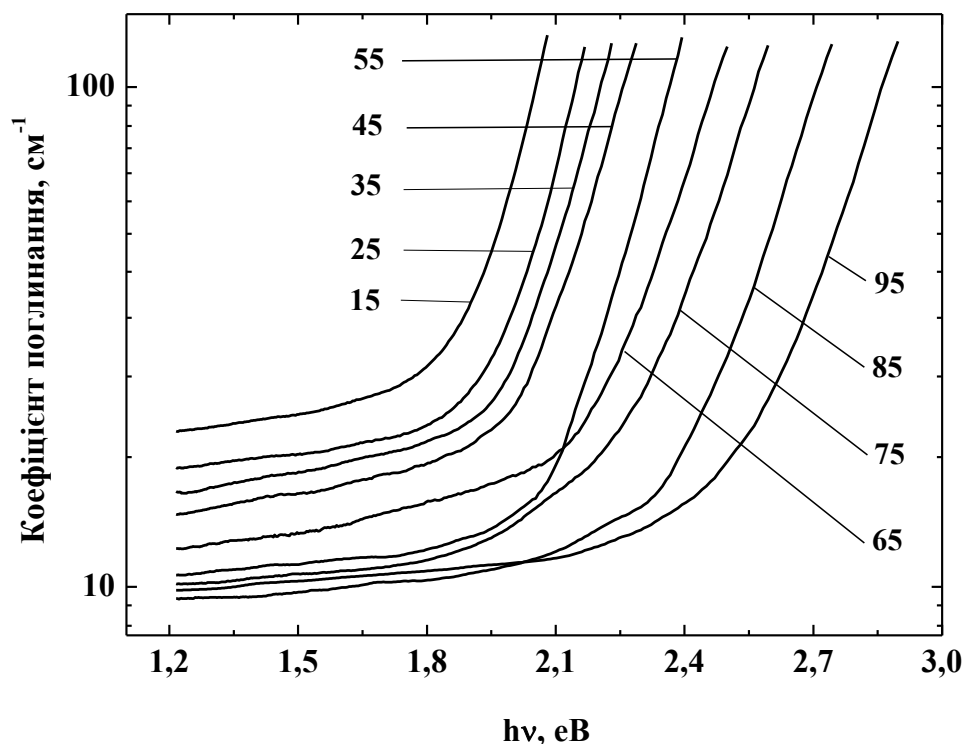


Рис. 3.7. Спектри оптичного поглинання стекол системи  $\text{AgGaSe}_2 + \text{GeS}_2 \rightleftharpoons \text{AgGaS}_2 + \text{GeSe}_2$  (цифрами вказано мол. %  $\text{GeS}_2$ ).

енергію забороненої зони ( $E_g$ ). Концентраційну залежність  $E_g$  подано на рис. 3.8.

Як видно з рис. 3.8, зі зміною складу скла в межах (95-55) мол.%  $\text{GeS}_2$  пропорційно зменшується  $E_g$ , а при подальшому зменшенні цієї компоненти проявляється нелінійність зміни забороненої зони. Зменшення енергії забороненої зони узгоджується з рентгеноструктурними дослідженнями. Згідно з цими даними, зі збільшенням вмісту Se у сплавах зростає середня міжатомна відстань в межах першої та другої координаційних сфер. Крім того, зазнає змін параметр  $\Delta E = d(h\nu)/d(\ln\alpha)$ , що визначає «стрімкість» краю поглинання (формула 3.1). Наприклад, якщо в зразках (95-65) мол.%  $\text{GeS}_2$  він становить (162-160) меВ (таблиця 3.4), то з подальшим зменшенням мол.%  $\text{GeS}_2$  — знаходиться в межах (133-127) меВ. Параметр Урбаха  $\Delta E$  пов'язують із структурною неупорядкованістю, яка існує в халькогенідних сплавах.



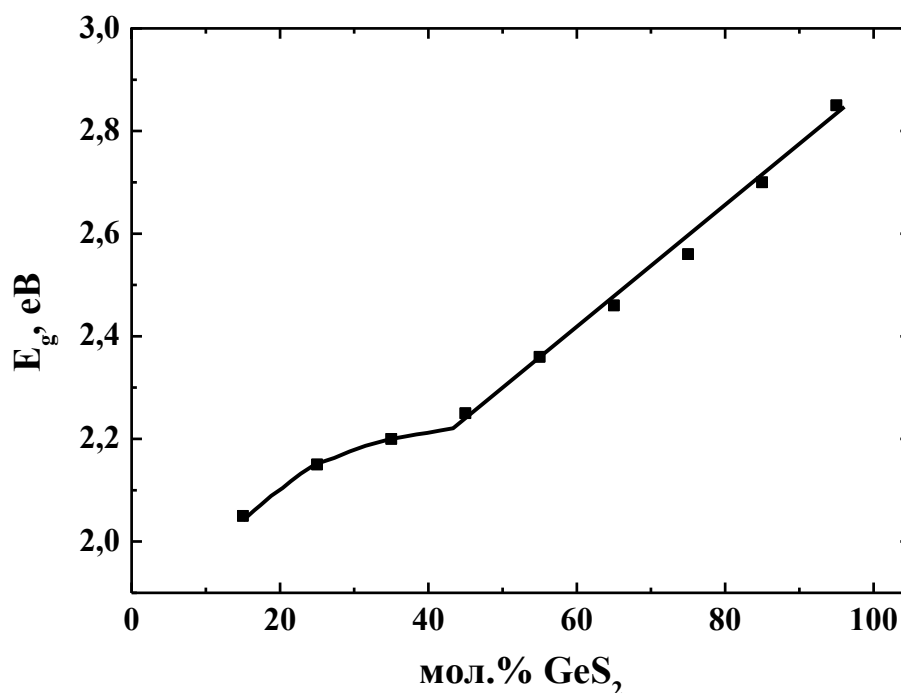


Рис. 3.8. Залежність енергії забороненої зони стекол системи  $\text{AgGaSe}_2 + \text{GeS}_2 \rightleftharpoons \text{AgGaS}_2 + \text{GeSe}_2$  від мол.%  $\text{GeS}_2$ .

Таблиця 3.4

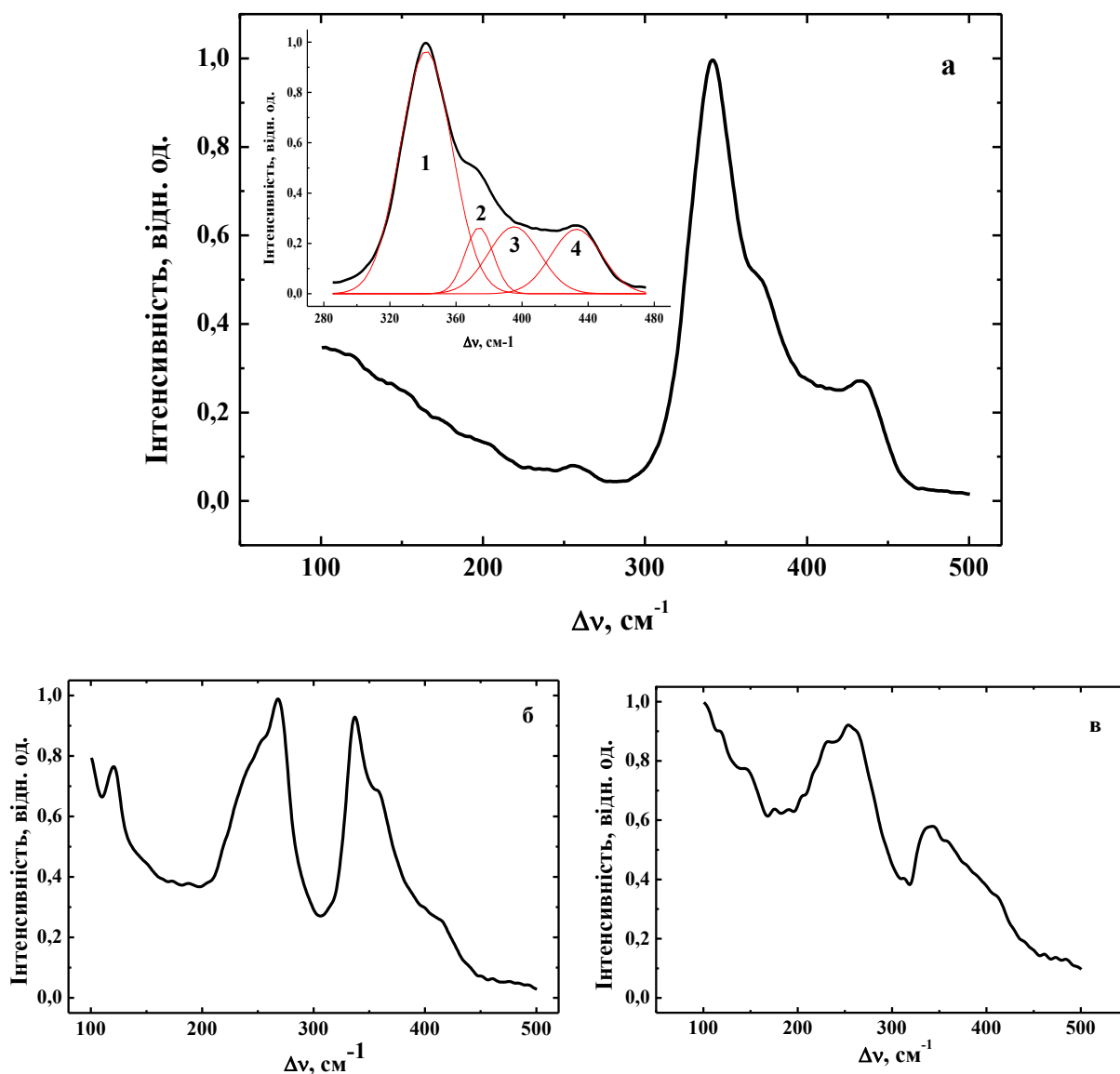
Оптичні параметри стекол системи  $\text{AgGaSe}_2 + \text{GeS}_2 \rightleftharpoons \text{AgGaS}_2 + \text{GeSe}_2$

мол.% GeS <sub>2</sub>	95	85	75	65	55	45	35	25	15
E <sub>g</sub> ±0,01 eV	2,85	2,7	2,56	2,46	2,36	2,25	2,20	2,15	2,05
ΔE ±2 meV	162	161	161	160	132	133	132	130	127

Такі особливості оптичних властивостей (нелінійність зміни  $E_g$  та  $\Delta E$ ) стекол пов'язуємо із можливими трансформаціями структури скла. Структурні одиниці стекол можемо визначити з допомогою спектрів КРС (детально описано в розділі «Методи дослідження багатокомпонентних кристалічних сполук та склоподібних сплавів»). На рис. 3.9 представлено спектри КРС для деяких стекол системи  $\text{AgGaSe}_2 + \text{GeS}_2 \rightleftharpoons \text{AgGaS}_2 + \text{GeSe}_2$ .

Подібні дослідження спектрів КРС та ФЛ у халькогенідних стеклах з компонентним складом  $\text{GeS}_{2x}\text{Se}_{2-2x}$  ( $0 < x < 1$ ), в яких відбувається заміна S на Se були проведені Д. І. Блецканом та ін. [11].

Спектри КРС з добре розділеними смугами представлено на рис. 3.9 а та г. Їх розкладено на окремі компоненти, які являють собою гаусові криві. В сплаві 95 мол. %  $\text{GeS}_2$  розклад спектру засвідчив, що структура скла майже ідентична зразку складу 100 мол.%  $\text{GeS}_2$ , який розглянуто в попередньому параграфі (*«Оптичні властивості стеклов системи  $\text{HgS-GeS}_2$ »*). Максимуми чотирьох смуг, що є результатом розкладу (вставка на рис. 3.9 а) відповідають тим же частотам  $\Delta\nu$ , що наведено в таблиці 3.2. Єдина



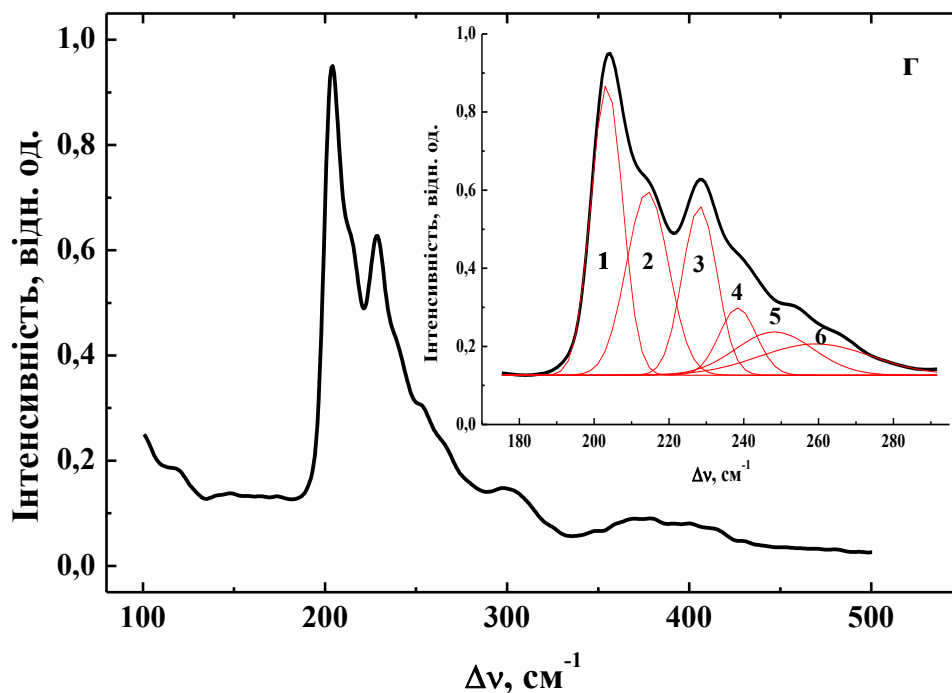


Рис. 3.9. Спектри КРС стекел системи  $\text{AgGaSe}_2 + \text{GeS}_2 \rightleftharpoons \text{AgGaS}_2 + \text{GeSe}_2$ : а – 95 мол.%  $\text{GeS}_2$ ; б – 75 мол.%  $\text{GeS}_2$ ; в – 65 мол.%  $\text{GeS}_2$ ; г – 25 мол.%  $\text{GeS}_2$ .

відмінність – це чітко виражений невеликий максимум при  $258 \text{ cm}^{-1}$ , що відповідає структурним групам  $[\text{S}_3\text{Ge}-\text{GeS}_3]$  [225]. Зменшення  $\text{GeS}_2$  до 75 мол.% призводить до значної трансформації спектрів КРС. Як бачимо з рис. 3.9 б, в діапазоні  $300\text{--}450 \text{ cm}^{-1}$  зберігається форма та інтенсивність максимумів (подібно як у зразку 95 мол.%  $\text{GeS}_2$ ), що відповідають за утворення тетраедрів  $[\text{GeS}_4]$ , об'єднані через вершини та ребра, а також кутооб'єднаних груп  $[\text{GeS}_{4/2}]$  і  $[\text{S}_3\text{Ge}-\text{S}-\text{GeS}_3]$ , які об'єднані через містковий сульфур. Крім того, в спектрі виникла інтенсивна несиметрична смуга в інтервалі  $200\text{--}300 \text{ cm}^{-1}$ . В цьому частотному інтервалі в стеклах на основі дисульфідів та диселенідів германію можуть проявитися наступні коливні моди:

- $250 / 266 \text{ cm}^{-1}$  – відповідає коливанням зв'язаних  $\text{Se}_n$  – ланцюжків / кілець [226];
- $258 \text{ cm}^{-1}$  – відповідає структурним групам  $[\text{S}_3\text{Ge}(\text{Ga})-(\text{Ga})\text{GeS}_3]$  [225; 227];
- $230 \text{ cm}^{-1}$  – змішані структурні одиниці  $[\text{GeSe}_2\text{S}_2]$  [228];

- $215\text{ см}^{-1}$  – структурні групи із тетраедрів  $[\text{Ge}_2\text{Se}_{8/2}]$ , які з'єднані через ребра або змішані структурні одиниці  $[\text{GeSe}_3\text{S}]$  [226; 228].

Внаслідок перекриття такого різноманіття коливних мод в спектрі КРС проявляється інтенсивна смуга, яку важко розділити на елементарні підсмуги. Зменшення вмісту  $\text{GeS}_2$  до 65 мол.% (рис. 3.9 в) приводить до подальшої деградації структурних одиниць на основі дисульфиду германію і підсилення змішаних структурних груп, а також ланцюжків / кілець на основі Se.

При малому вмісту  $\text{GeS}_2$  (рис. 3.9 г) відбувається нове впорядкування структурних груп на основі  $\text{GeSe}_2$ . Розклад на гаусові смуги дозволяє виявити тонку структуру спектру КРС для зразка 25 мол.%  $\text{GeS}_2$  (вставка рис. 3.9 г). В таблиці 3.5 подано положення та площу смуг, які отримані внаслідок розкладу. Смуга 1 пов'язана зі структурними групами, які складаються з тетраедрів  $[\text{GeSe}_{4/2}]$ , що об'єднані через вершини [226; 229]. Наступна смуга при  $215\text{ см}^{-1}$ , як зазначено вище, обумовлена структурними групами тетраедрів  $[\text{Ge}_2\text{Se}_{8/2}]$ , які з'єднані через ребра або змішаними структурними одиницями  $[\text{GeSe}_3\text{S}]$ . Смуга 3 виникає завдяки змішаним структурним одиницям  $[\text{GeSe}_2\text{S}_2]$ . Порівнюючи розклад спектрів КРС для сплаву 25 мол.% і 95 мол.%  $\text{GeS}_2$  бачимо, що в останньому зразку склоутворююча матриця формується завдяки куттоб'єднаним тетраедрам  $[\text{GeS}_4]$ , оскільки смуга 1 має найбільшу площу (рис. 3.9 а).

Таблиця 3.5

Максимуми підсмуг спектру КРС зразка із 25 мол. %  $\text{GeS}_2$

Смуга розсіювання	1	2	3	4	5	6
$\Delta\nu, \text{см}^{-1}$	203	215	228	238	248	260
Площа, відн. од.	7,8	6,6	5,0	2,1	2,8	2,9

В склі 25 мол.%  $\text{GeS}_2$  найбільший внесок дають смуги 1, 2 та 3, з яких, ймовірно, формується скляна сітка сплаву. Зменшення  $\text{GeS}_2$  приводить не тільки до заміни цілих тетраедрів з іншим типом халькогену, але й до часткової заміни S на Se у самих поліедрах. Наприклад, смуга 4 пов'язана зі структурними одиницями  $\text{GeS}_{1/2}\text{Se}_{3/2}$ , які об'єднані через вершини [230]. В цьому сплаві зберігається також порівняно невелика кількість структурних груп, які побудовані з ланцюжків або кілець  $\text{Se}_n$  (максимум  $248\text{ см}^{-1}$ ), а також  $[\text{S}_3\text{Ge}-\text{GeS}_3]$ , що характерно для стекел із нестачею сульфуру.

Отже, нелінійна залежність енергії забороненої зони та характеристичного параметру Урбаха  $\Delta E$  від вмісту  $\text{GeS}_2$  обумовлена заміною основних структурних одиниць, з яких формується склоутворююча матриця та заміною халькогену в структурних групах сплавів.

### **3.4. Впорядкування структурних одиниць та спектрально-оптичні властивості стекел перерізу $\text{Er}_2\text{S}_3\text{--Ag}_{0,05}\text{Ga}_{0,05}\text{Ge}_{0,95}\text{S}_2$**

Склоподібні сплави на основі сульфідів германію викликають значний інтерес в науковців, як матеріали для встановлення фундаментальних властивостей, так і для прикладних застосувань в оптоелектроніці та ін. Введення Ga до цих стекел розширює область склування [231; 232], а також збільшує розчинність рідкісноземельних елементів (RE) в матриці сплавів [233-235], тому дозволяє досліджувати структуру та фізичні властивості стекел в порівняно широкому концентраційному інтервалі.

Особливо цікавими є Er-леговані халькогенідні стекла, в яких поєднання інтенсивної ФЛ із високою прозорістю у видимій і близькій інфрачервоній ділянках спектру створює передумови для їх використання в телекомунікаційних пристроях. Введення ербію призводить до змін в спектрах оптичного поглинання, зменшення інтенсивності люмінесценції, пов'язаної із дефектами матриці [54], виникнення інтенсивних смуг випромінювання, пов'язаних із внутрішньоцентровими переходами в 4f-оболонці іонів  $\text{Er}^{3+}$  [54; 236; 237], а також може призводити до утворення

неоднорідностей в стеклах [237-239]. Оскільки структура є основним фактором, що визначає всю сукупність фізичних властивостей халькогенідних стекол, то зміни в спектрах поглинання, КРС та співвідношень між інтенсивностями максимумів ФЛ необхідно пов'язувати з мікроструктурою склоподібних сплавів.

Спектри оптичного поглинання досліджувались в стеклах  $\text{Er}_2\text{S}_3\text{--Ag}_{0,05}\text{Ga}_{0,05}\text{Ge}_{0,95}\text{S}_2$ , при 0,42, 0,25, 0,18 мол.%  $\text{Er}_2\text{S}_3$  (0,27; 0,16; 0,12 ат.% Er відповідно). На рис. 3.10 показано спектри поглинання стекол у видимому і ближньому інфрачервоному спектральних діапазонах. У спектрах всіх зразків фіксуються чотири смуги поглинання із максимумами 520, 660, 805 та 980 нм, які пов'язані із внутріцентричними переходами в іонах  $\text{Er}^{3+}$  з основного на збуджені стани  $^2\text{H}_{11/2}$ ,  $^4\text{F}_{9/2}$ ,  $^4\text{I}_{9/2}$ ,  $^4\text{I}_{11/2}$ , відповідно [236]. В зразку із 0,27 ат.% Er слабо проявляються додаткові дві смуги: при 490 нм і 550 нм, що відповідає внутріцентричним переходам в іоні  $\text{Er}^{3+}$  із основного в збуджені стани  $^4\text{F}_{7/2}$ ,  $^4\text{S}_{3/2}$ , відповідно. Край оптичного поглинання у всіх стеклах описується експоненційною залежністю (3.1).

В зразку із максимальним вмістом ербію край оптичного поглинання зміщується в короткохвильову ділянку спектру (рис. 3.10). В досліджуваних стеклах енергія забороненої зони  $E_g$ , оцінена при  $\alpha=10\text{ см}^{-1}$ , збільшується від 2,43 до 2,59 еВ (таблиця 3.6) при зміні вмісту ербію від 0,12 до 0,27 ат.%, відповідно.

На експоненційній ділянці спектрів за формулою  $\Delta E = d(h\nu)/d(\ln\alpha)$  обчислено величину, що визначає стрімкість краю поглинання. Як видно із таблиці 3.6 спостерігається зменшення величини  $\Delta E$  в зразку із 0,27 ат.% Er. Крім того, одночасно, зменшується коефіцієнт оптичного поглинання в спектральній області вікна прозорості ( $\lambda > 500\text{ нм}$ ). Це свідчить про зростання упорядкованості в склоутворюючій матриці сплаву при збільшенні концентрації атомів Er в його складі.

Як відомо, ступінь упорядкованості структури скла впливає на

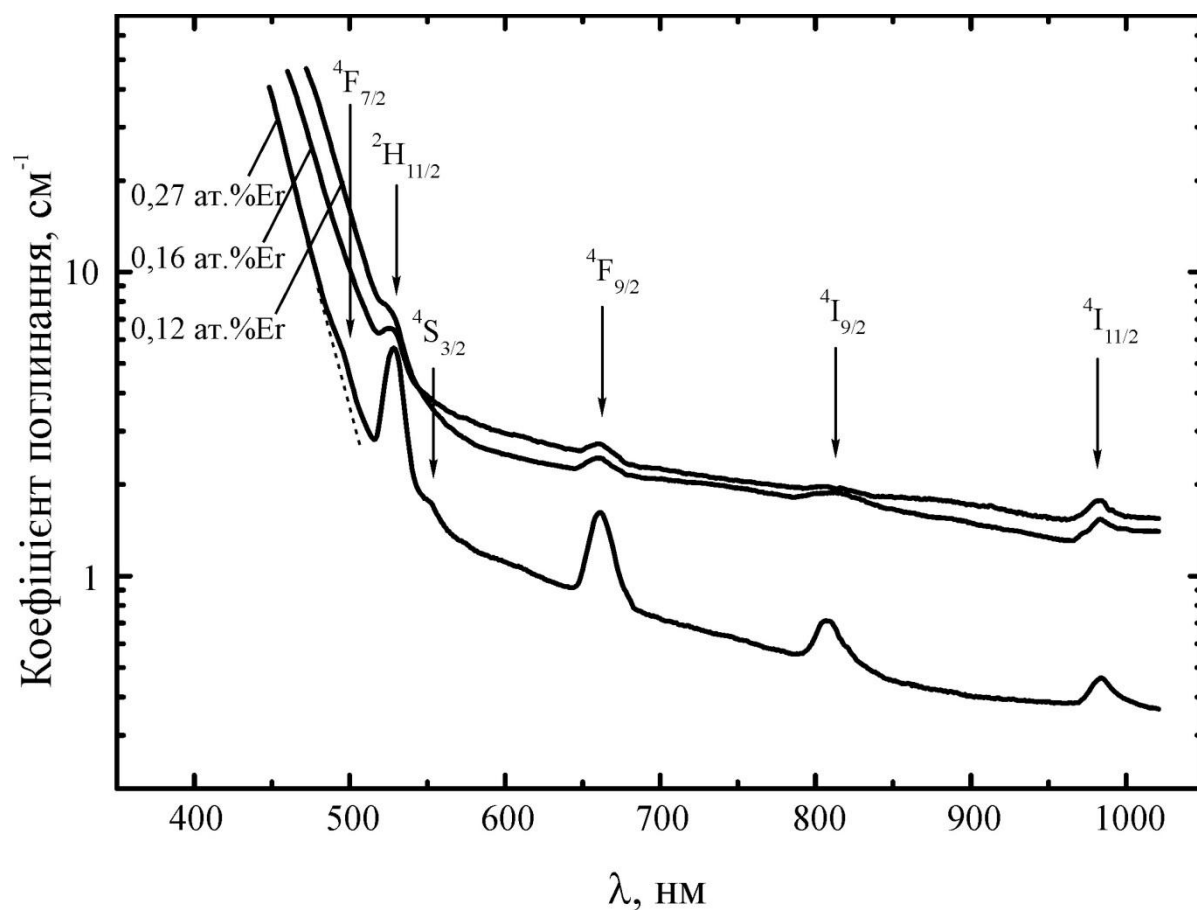


Рис. 3.10. Спектри оптичного поглинання стекол перерізу  $\text{Er}_2\text{S}_3\text{--Ag}_{0,05}\text{Ga}_{0,05}\text{Ge}_{0,95}\text{S}_2$ .

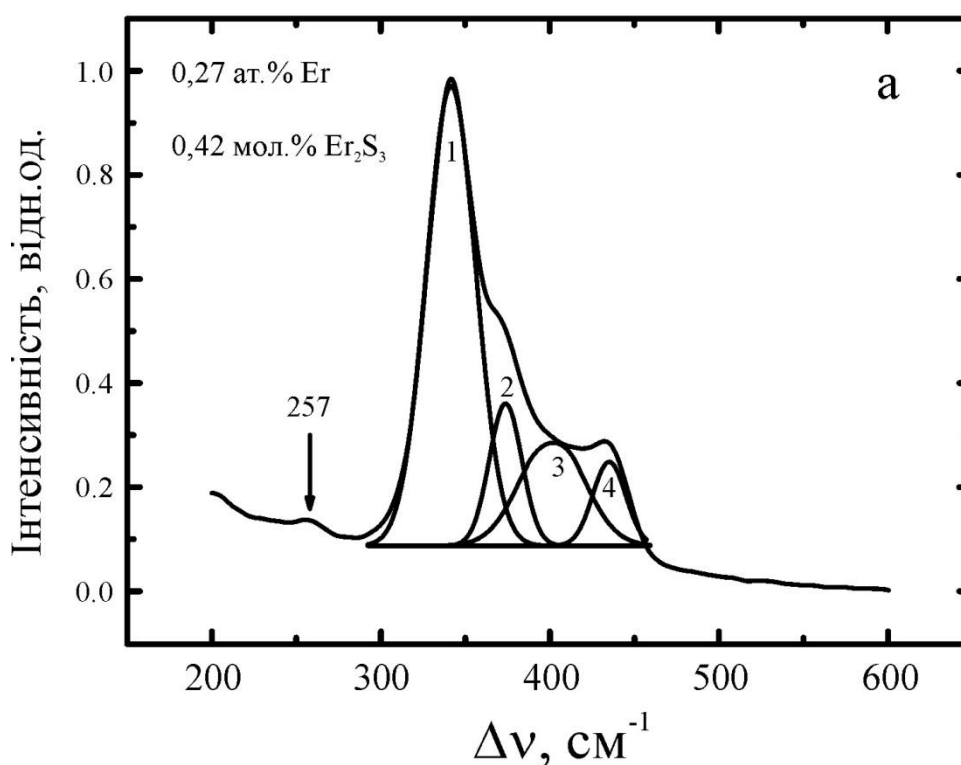
Таблиця. 3.6

Оптичні параметри стекол

ат.% Er	№ підсмуги	Максимум, ( $\text{cm}^{-1}$ )	Площа, (відн. од.)	Відношення площ, $S_1/(S_2+S_3+S_4)$	$E_g$ , eV	$\Delta E$ , eV
0,27	1	342	32,20	1,57	2,59	0,12
	2	374	6,61			
	3	402	9,94			
	4	435	3,93			
0,16	1	342	35,52	1,47	2,47	0,14
	2	374	6,51			
	3	402	12,9			

	4	435	4,69			
0,12	1	341	31,83	1,42	2,43	0,14
	2	374	8,04			
	3	403	10,86			
	4	436	3,56			

параметри КРС спектрів матеріалу. На рис. 3.11 представлено КРС спектри стекол системи  $\text{Er}_2\text{S}_3\text{--Ag}_{0,05}\text{Ga}_{0,05}\text{Ge}_{0,95}\text{S}_2$  і результат їх розкладу (в інтервалі частот  $290\text{--}460\text{ см}^{-1}$ ) на гаусові складові. Їх параметри представлені в таблиці 3.6. Найінтенсивніша компонента розкладу (смуга 1), розташована близько  $342\text{ см}^{-1}$ , відповідає симетричним поздовжнім коливанням групи атомів, об'єднаних в тетраедри  $[\text{Ge}(\text{Ga})\text{S}_4]$  [240]. Друга, при  $374\text{ см}^{-1}$ , представляє коливання двох тетраедрів із спільним ребром  $[\text{Ge}(\text{Ga})_2\text{S}_4\text{S}_{2/2}]$  [214]. У відповідності із роботою [241] підсмуга із максимумом  $402\text{ см}^{-1}$  обумовлена коливанням від куттоб'єднаних  $[\text{Ge}(\text{Ga})\text{S}_{4/2}]$  груп. Остання підсмуга при  $435\text{ см}^{-1}$ , як слідує із робіт [214, 241],





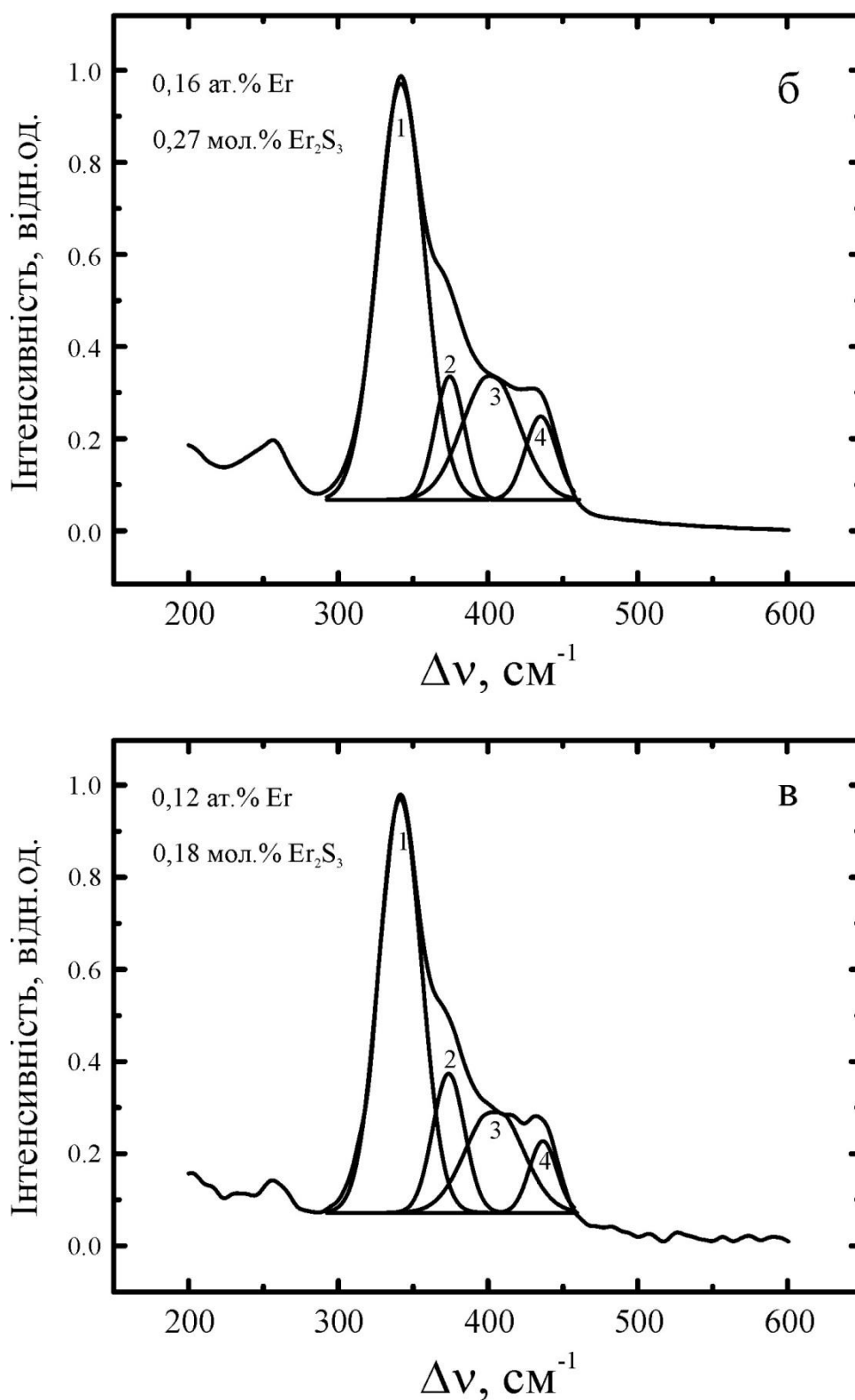


Рис. 3.11. Спектри КРС стекел перерізу  $\text{Er}_2\text{S}_3\text{-Ag}_{0.05}\text{Ga}_{0.05}\text{Ge}_{0.95}\text{S}_2$  (а – 0,27; б – 0,16; в – 0,12 ат.% Er).

походить від двох з'єднаних через містковий сульфур тетраедрів  $[\text{S}_3\text{Ge-S-GeS}_3]$ . Як бачимо із таблиці 3.6, найбільшу площу (близько 60%) складає

смуга 1, що, очевидно, є підтвердженням того, що склоутворююча сітка, в основному, створена із  $[\text{Ge}(\text{Ga})\text{S}_4]$  молекулярних одиниць. Крім вище вказаних коливних мод, необхідно виділити смугу із максимумом  $257\text{ см}^{-1}$ , яка появляється внаслідок дефіциту атомів сульфуру і відповідає колюванням  $[\text{S}_3\text{Ge}(\text{Ga})-(\text{Ga})\text{GeS}_3]$  етаноподібних одиниць [225]. Смути, пов'язані із атомами Ag, внаслідок малої їх концентрації, не проявлялись в КРС спектрах стекол.

Як видно із рис. 3.11, максимальному вмісту Er, що відповідає складові з 0,42 мол.%  $\text{Er}_2\text{S}_3$  (рис. 3.11 а), смуга при  $257\text{ см}^{-1}$  є найменшою. В цьому ж зразку спостерігається найбільше відношення площі під кривою 1 до площі всіх інших смуг  $S_1/(S_2+S_3+S_4)$  (таблиця 3.6), що можна інтерпретувати найбільшим внеском структурних одиниць  $[\text{Ge}(\text{Ga})\text{S}_4]$  в склоутворюючу матрицю сплаву. Це пояснюється наступним чином. При зростанні молярної долі  $\text{Er}_2\text{S}_3$  в склі збільшується концентрація атомів сульфуру, що обумовлює зменшення числа  $[\text{S}_3\text{Ge}(\text{Ga})-(\text{Ga})\text{GeS}_3]$  етаноподібних одиниць (характерних для стекол з нестачею халькогену), які трансформуються в молекулярні одиниці  $[\text{Ge}(\text{Ga})\text{S}_4]$  із вищою оптичною енергією іонізації. Останнє підтверджується зсувом краю оптичного поглинання скла в сторону вищих енергій (рис. 3.10). Зменшення кількості кутоб'єднаних  $[\text{Ge}(\text{Ga})\text{S}_{4/2}]$ , із містковим сульфуром  $[\text{S}_3\text{Ge}-\text{S}-\text{GeS}_3]$  та тетраєдрів зі спільним ребром  $[\text{Ge}(\text{Ga})\text{S}_4]$  відносно домінуючих  $[\text{Ge}(\text{Ga})\text{S}_4]$  одиниць, так само, як і зменшення  $[\text{S}_3\text{Ge}(\text{Ga})-(\text{Ga})\text{GeS}_3]$  одиниць впорядковує структуру скла, що на спектрі поглинання проявляється в зменшенні розмитості краю поглинання (зменшення  $\Delta E$ ) та коефіцієнта поглинання  $\alpha$  при  $\lambda > 500\text{ нм}$  (рис. 3.10, таблиця 3.6).

Отже, в стеклах перерізу  $\text{Er}_2\text{S}_3-\text{Ag}_{0,05}\text{Ga}_{0,05}\text{Ge}_{0,95}\text{S}_2$  при збільшенні вмісту  $\text{Er}_2\text{S}_3$  відбувається зсув краю оптичного поглинання в короткохвильову область, зменшення  $\Delta E$  та коефіцієнта поглинання в спектральному діапазоні  $\lambda > 500\text{ нм}$ , що свідчить про впорядкування сітки скла. Причиною цього, як показують результати КРС спектроскопії, є

збільшення кількості домінуючих молекулярних одиниць  $[\text{Ge}(\text{Ga})\text{S}_4]$ , які формують сітку скла. Крім того, надлишок сульфуру сприяє зменшенню  $[\text{S}_3\text{Ge}(\text{Ga})-(\text{Ga})\text{GeS}_3]$  етаноподібних одиниць, які формуються в стеклах при недостатці халькогену.

### 3.5. Особливості оптичного поглинання та КРС стекел $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{--La}_2\text{S}_3$ легованих Er

Халькогенідні стекла – перспективні матеріали в галузі оптоелектроніки, які є хімічно стійкими склоутворюючими середовищами, характеризуються низькою енергією фононів [102] та порівняно високою розчинністю рідкісноземельних та металічних домішок [120, 122, 234, 242]. Прозорість халькогенідних стекел у видимій та близькій інфрачервоній ділянках спектру відкриває можливості застосування їх в ролі оптичних фільтрів, середовищ для оптоволоконної, лазерної техніки та телекомунікаційних пристроїв [243, 244].

Переваги стекел на основі  $\text{Ga}_2\text{S}_3$  полягають у здатності створювати широку область склування [122, 204, 245], меншій вартості, порівняно із германієвими аналогами, а також, завдяки близьким іонним радіусам Ge та Ga, здатності формувати сплави, оскільки можуть відбуватись заміщення  $(\text{Ge} \rightarrow \text{Ga})$  в катіонній підрешітці склоутворюючої матриці. Додаючи  $\text{La}_2\text{S}_3$  до  $\text{Ga}_2\text{S}_3$ , можна синтезувати склоподібні сплави з високою температурою склування, що робить їх стійким до термічних ушкоджень, крім того для сплавів притаманна хороша міцність, а його компоненти нетоксичні [246]. Такі стекла мають високий показник заломлення  $\sim 2,4$ , широке вікно прозорості  $\sim 0,5\text{--}10$  мкм [246], а також завдяки введенню лантану підвищується розчинність РЗМ, що є важливими характеристиками при конструюванні оптоелектронних пристроїв. Вказані властивості сплавів  $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{--La}_2\text{S}_3$  легованих ербієм мотивують для дослідження їх оптичних та фотолюмінесцентних властивостей.

В системі  $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{--La}_2\text{S}_3\text{--Er}_2\text{S}_3$  вибрано три напрямки ізоконцентраційного складу скла – 30, 35 та 40 мол. %  $\text{La}_2\text{S}_3$  і до кожного з них введено 0, 1 та 3 мол. %  $\text{Er}_2\text{S}_3$ . Синтез стекол проводився за технологією, що описана в розділі 2 «Технологія отримання та структура халькогенідних напівпровідників». Область склування знаходиться в межах 50-75 мол.%  $\text{Ga}_2\text{S}_3$  (50-25  $\text{La}_2\text{S}_3$ ) (рис. 3.12) та проникає в концентраційний трикутник на 3 мол.%  $\text{Er}_2\text{S}_3$ . Її розміри залежать від температури загартовування.

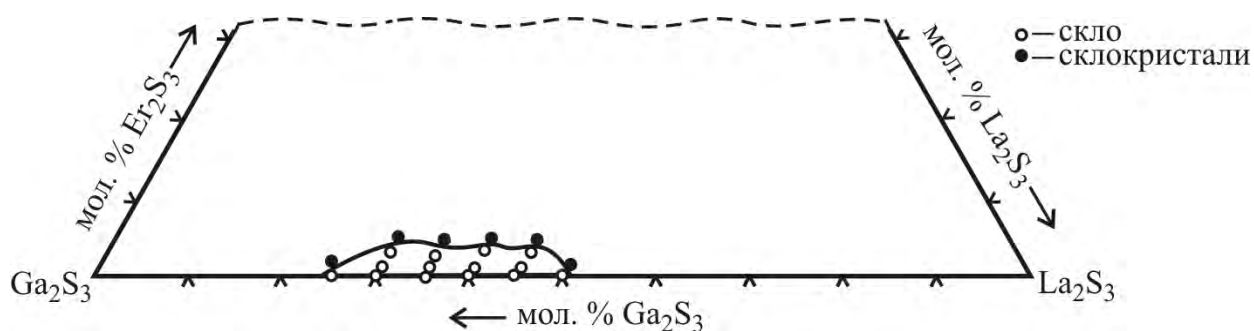


Рис. 3.12. Область склоутворення в системі  $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{--La}_2\text{S}_3\text{--Er}_2\text{S}_3$

Склоутворенню в системі  $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{--La}_2\text{S}_3$  сприяє наявність евтектик поблизу складу  $\sim 80$  мол.%  $\text{Ga}_2\text{S}_3$ . Термічні параметри стекол складу  $\text{La}_2\text{Ga}_{3,6}\text{S}_{8,4}$  наступні:  $T_{\text{кр.}}=948$  К,  $T_g=893$  К,  $T_{\text{евт.}}=1138$  К (де  $T_{\text{кр.}}$  – температура кристалізації,  $T_g$  – температура склування,  $T_{\text{евт.}}$  – евтектична температура) [247].

Рентгенофазовий аналіз синтезованих зразків засвідчив, що для них характерний аморфний стан і не зареєстровано жодних кристалічних включень (рис. 3.13). В таблиці 3.7 наведено нумерацію синтезованих зразків та їх компонентий склад. На рис. 3.14–3.16 наведено спектри оптичного поглинання стекол системи  $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{--La}_2\text{S}_3\text{--Er}_2\text{S}_3$  при 300 К в спектральному діапазоні 480 – 1020 нм. Спектри поглинання досліджувались за допомогою монохроматора МДР-206. Реєстрація сигналів здійснювалася фотоприймачами на основі Si та PbS. Зразки для вимірів готувались у вигляді плоскопаралельних полірованих пластин товщиною 0,8 мм.

Як видно з рис. 3.14-3.16, при введенні  $\text{Er}_2\text{S}_3$  виникають вузькі смуги

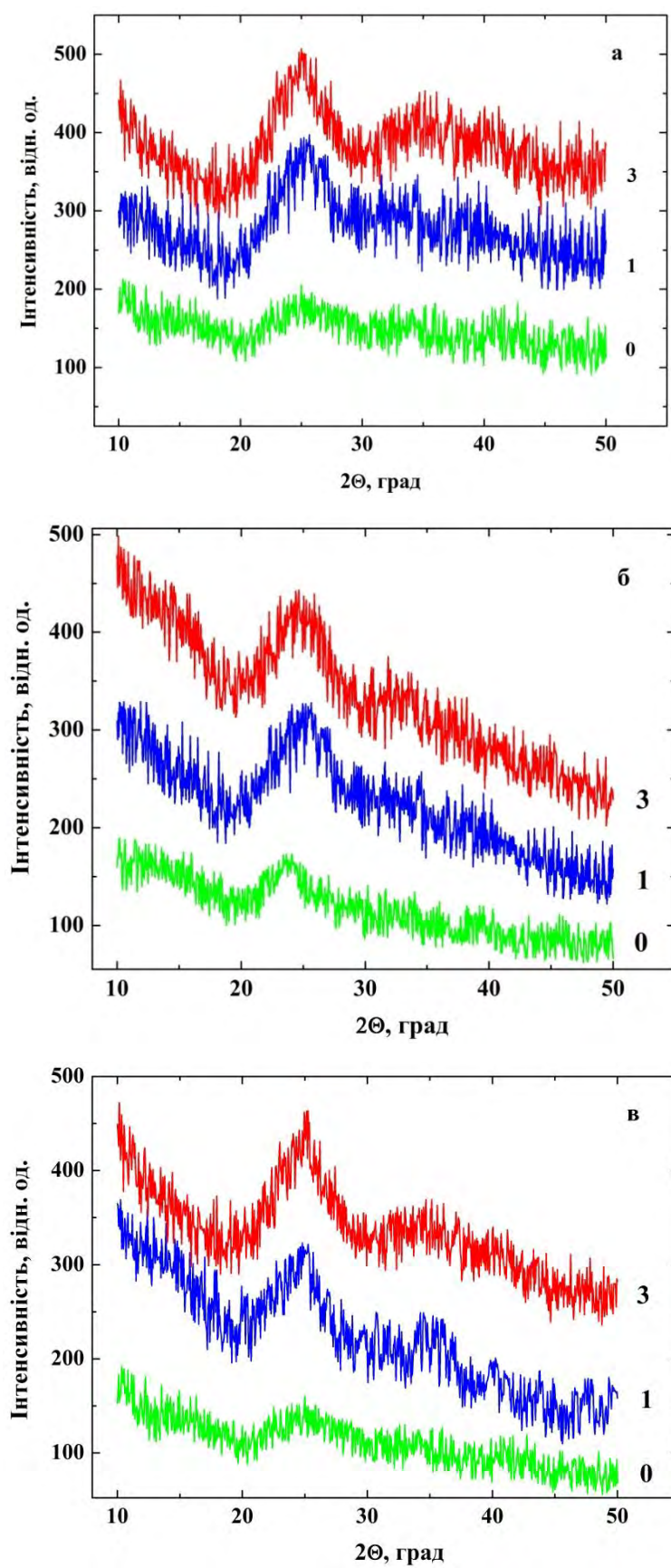


Рис. 3.13. Дифрактограми стекел системи  $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{--La}_2\text{S}_3\text{--Er}_2\text{S}_3$ : а – 30 мол. %  $\text{La}_2\text{S}_3$ ; б – 35 мол. %  $\text{La}_2\text{S}_3$ ; в – 40 мол. %  $\text{La}_2\text{S}_3$ ; (цифрами вказано мол. %  $\text{Er}_2\text{S}_3$ ).

Компонентний склад та нумерація зразків

Мол. %	Зразок №								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Ga <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	70	69	67	65	64	62	60	59	57
La <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	30	30	30	35	35	35	40	40	40
Er <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	0	1	3	0	1	3	0	1	3

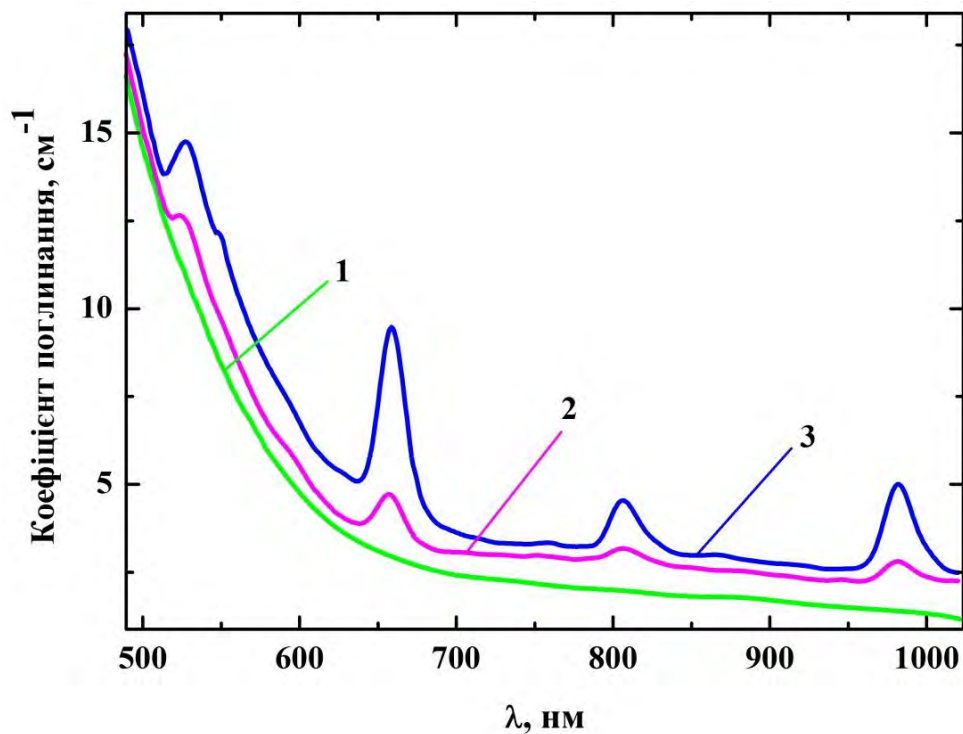


Рис. 3.14. Спектри оптичного поглинання стекол Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub> – 30 мол % La<sub>2</sub>S<sub>3</sub> – Er<sub>2</sub>S<sub>3</sub>. Цифрами вказано номери зразків відповідно із таблицею 3.7.

поглинання із максимумами 527, 658, 805 і 982 нм. Крім того, збільшення вмісту ербію приводить до зростання коефіцієнта поглинання та незначного зміщення краю поглинання в сторону більших довжин хвиль (близько 0,03-0,05 еВ при коефіцієнті поглинання 17 см<sup>-1</sup>). Зауважимо, що зі збільшенням La<sub>2</sub>S<sub>3</sub> також відбувається зміщення краю поглинання в інфрачервону сторону. Наприклад, в зразках №1 – №7 при додаванні цієї компоненти

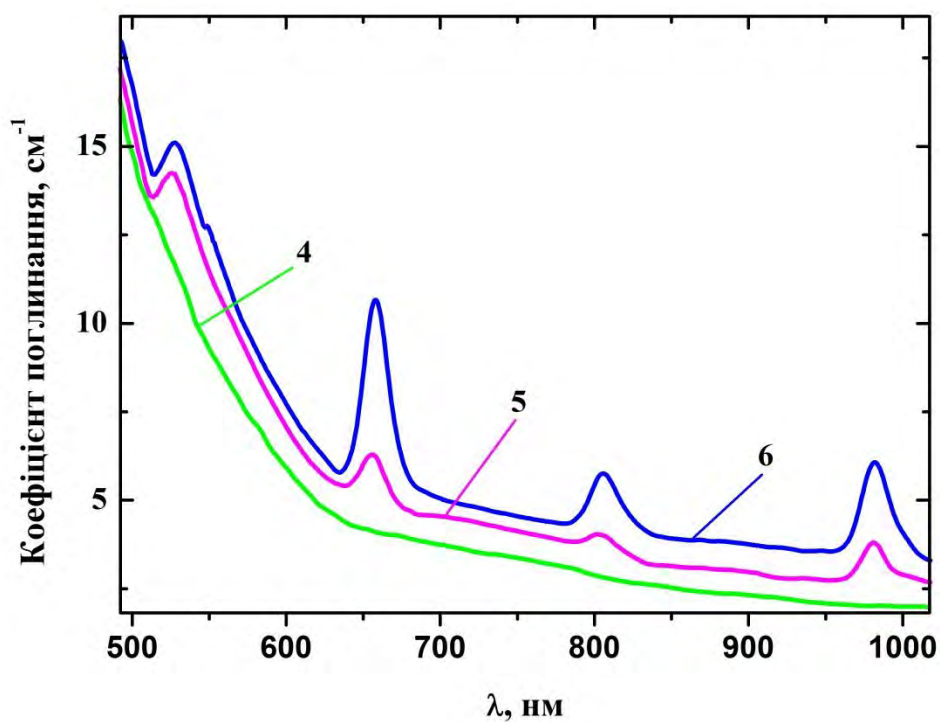


Рис. 3.15. Спектри оптичного поглинання стекол  $\text{Ga}_2\text{S}_3$  – 35мол %  $\text{La}_2\text{S}_3$  –  $\text{Er}_2\text{S}_3$ . Цифрами вказано номери зразків відповідно із таблицею 3.7.

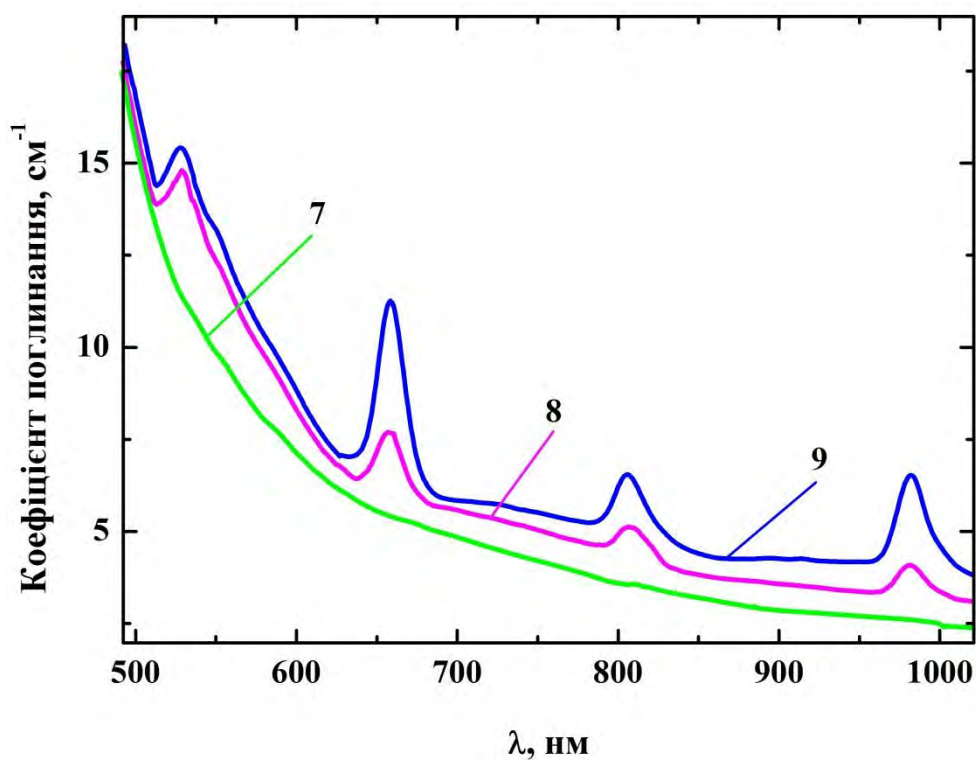


Рис. 3.16. Спектри оптичного поглинання стекол  $\text{Ga}_2\text{S}_3$  – 40 мол %  $\text{La}_2\text{S}_3$  –  $\text{Er}_2\text{S}_3$ . Цифрами вказано номери зразків відповідно із таблицею 3.7.

зміщення становить близько 0,03 еВ (при  $17 \text{ см}^{-1}$ ). Цікавим фактом є те, що збільшення компоненти  $\text{La}_2\text{S}_3$  до 40 мол.% має незначний вплив на зміщення краю оптичного поглинання скла, так само як і додавання легуючої домішки (3 мол.%  $\text{Er}_2\text{S}_3$ ).

Для встановлення впливу домішок на структуру та спектрально-оптичні властивості стекол, було проведено їх дослідження методом спектроскопії КРС при кімнатній температурі (рис. 3.17). Смуга в діапазоні  $260\text{--}440 \text{ см}^{-1}$  представлена найінтенсивнішою смугою з максимумом  $335 \text{ см}^{-1}$

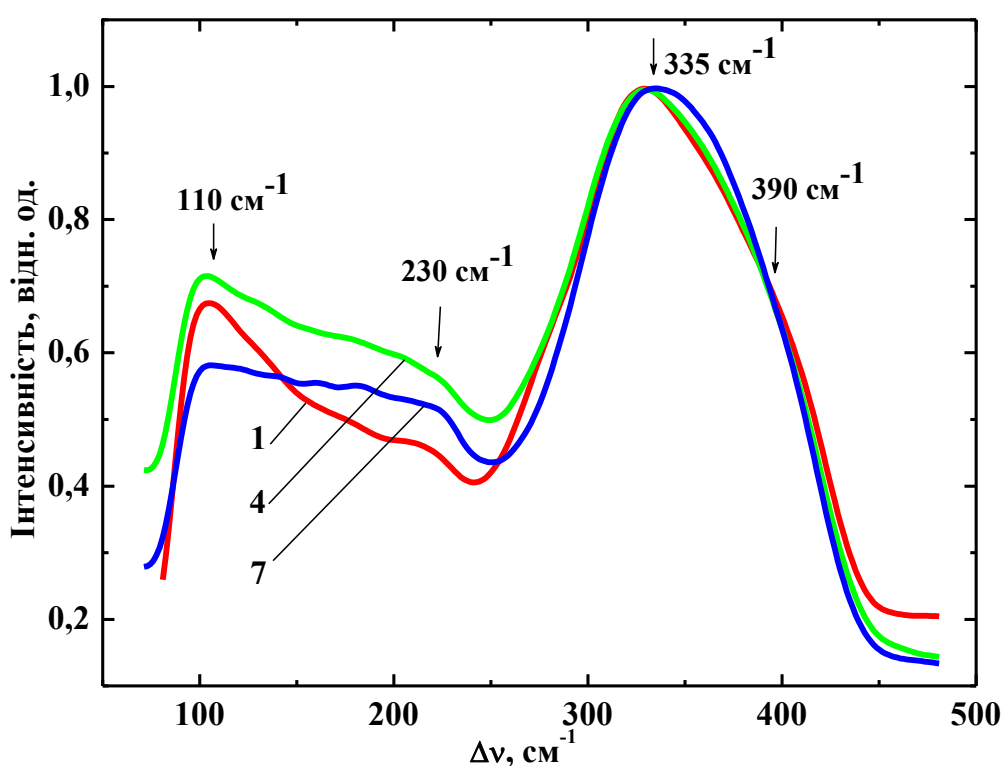


Рис. 3.17. Спектри КРС стекол  $\text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{La}_2\text{S}_3$  (цифрами вказано номери зразків згідно з таблицею 3.7).

та високочастотним «плечем» при  $390 \text{ см}^{-1}$ , що відповідає куттоб'єднаним групам (рис. 3.18 а) тетрадрів  $[\text{GaS}_{4/2}]$  [47, 248]. При збільшенні  $\text{La}_2\text{S}_3$  в частотному інтервалі  $90 - 240 \text{ см}^{-1}$  максимум  $\Delta\nu=110 \text{ см}^{-1}$ , що відповідає симетричній коливній моді тетрадрів  $[\text{GaS}_4]$  [234, 249], плавно переходить в плато. Зменшення інтенсивності останнього відбувається одночасно зі зростанням максимуму  $230 \text{ см}^{-1}$ . Коливна мода із цією частотою обумовлена



виникненням гетерополярних зв'язків La-S [55, 250] (рис. 3.18 б). Введення  $\text{La}_2\text{S}_3$  приводить до того, що тетраедри об'єднані через ребро дисоціюють і переходять в кутооб'єднані тетраедри [234] утворюючи структурні групи з

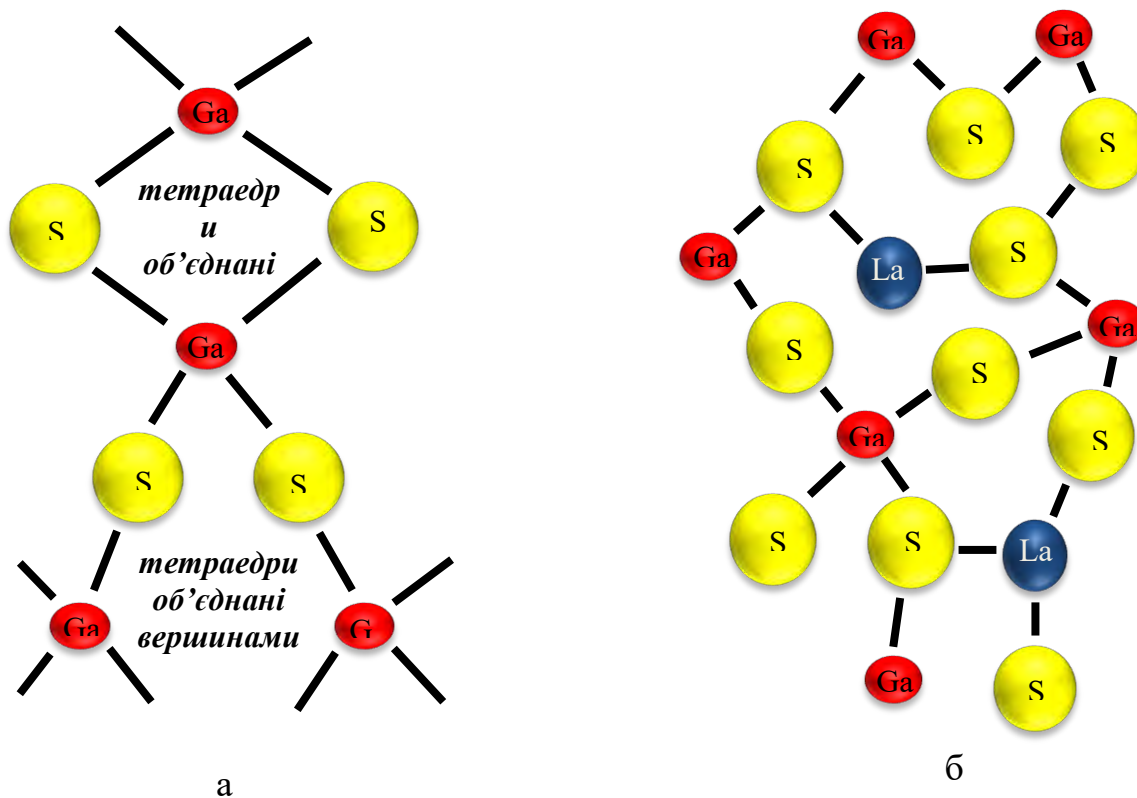


Рис. 3.18. Моделі локальної структури сплаву: а) способи об'єднання тетраедрів; б) модель структури скла, модифікованого La.

немістковим сульфуром. Домішка  $\text{La}_2\text{S}_3$  «нейтралізує» надлишковий негативний заряд тетраедрів  $[\text{GaS}_4]$ , оскільки іони  $\text{La}^{3+}$  діють як компенсатори заряду для іонів сульфуру в склоутворюючій матриці [55, 234], що сприяє стійкості щодо кристалізації сплаву.

На рис. 3.19 приведено спектри КРС зразків, які леговані ербієм. Як видно з рисунка, смуги, що відповідають зв'язкам La – Ga, на спектрах не проявляються. Водночас, значно зросла інтенсивність смуги із максимумом  $\sim 100 \text{ см}^{-1}$ , а також зменшилась інтенсивність коливних мод із максимумом  $\sim 335 \text{ см}^{-1}$ . Отже, можна зробити висновок, що введення  $\text{Er}_2\text{S}_3$  до

склоутворюючої матриці сплаву приводить до руйнування зв'язків лантан-сульфур. Зауважимо, що збільшення кількості тетраедрів  $[\text{GaS}_4]$

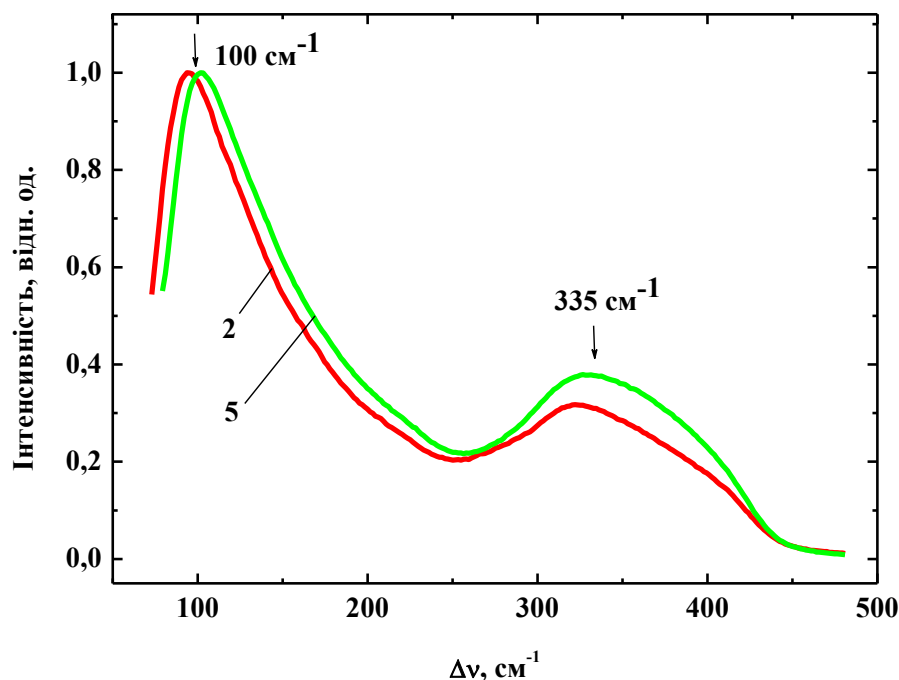


Рис. 3.19. Спектри КРС стекол  $\text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{La}_2\text{S}_3 - \text{Er}_2\text{S}_3$  (цифрами вказано номери зразків згідно з таблицею 3.7).

супроводжується одночасним зменшенням числа груп тетраедрів  $[\text{GaS}_{4/2}]$ , які утворюються внаслідок недостатчі халькогену [248]. Введення  $\text{La}_2\text{S}_3$  не може компенсувати сульфур, якого недостатньо у скляній матриці для утворення тетраедрів  $[\text{GaS}_4]$  оскільки La утворює зв'язки з S, і лише додавання  $\text{Er}_2\text{S}_3$  «забезпечує» в повній мірі їх формування.

### 3.6. Спектри КРС та оптичне поглинання нелегованого та легованих ербієм монокристалів $(\text{Ga}_{55}\text{In}_{45})_2\text{S}_{300}$

Сульфурвмісні сполуки третьої групи періодичної системи елементів Д. І. Менделєєва характеризуються великою енергією забороненої зони, що є важливим фактором для їх застосування в оптоелектроніці. Введення  $\text{Er}^{3+}$  іонів до цих напівпровідників розкриває можливості їх використання в

оптичних підсилювачах, сенсорах, люмінофорах і т.п. [251, 252], оскільки оптичне збудження ербію викликає ефективну ФЛ при 1530 нм [124] та 810 нм [176].

У роботі [124] проведено дослідження фазових рівноваг в системі  $\text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{In}_2\text{S}_3$  і встановлено існування двох потрійних сполук:  $\text{GaInS}_3$  та  $\text{Ga}_{0,7}\text{In}_{1,3}\text{S}_3$ . Сполука  $\text{GaInS}_3$  утворюється по перитектичній реакції  $\text{L} + \text{In}_2\text{S}_3 \leftrightarrow \text{GaInS}_3$  при 1190 К, кристалізується в гексагональній сингонії, пр. гр.  $P6_1$ ,  $a = 0,6655(4)$  нм,  $c = 1,7950(3)$  нм, і для неї притаманна область гомогенності, яка при 820 К складає 47-57 мол.%  $\text{In}_2\text{S}_3$  (рис. 2.2, розділ «Вирощування монокристалів»).

Рентгенівською фотоелектронною спектроскопією (РФС) досліджено вихідну і опромінену іонами Ar поверхні монокристалів  $(\text{Ga}_{55}\text{In}_{45})_2\text{S}_{300}$  та  $(\text{Ga}_{54,59}\text{In}_{44,66}\text{Er}_{0,75})_2\text{S}_{300}$  [176]. Виявлено, що цей монокристал є радіаційно стійкий по відношенню до Ar-іонного опромінення і не викликає будь-яких істотних змін значень енергій зв'язку електронів із внутрішніх оболонок, а також форми рентгенівських фотоелектронних спектрів на рівні внутрішніх оболонок та валентної зони монокристалу. Введення ербію в решітку монокристалу  $(\text{Ga}_{55}\text{In}_{45})_2\text{S}_{300}$  не приводить до значних змін в структурі енергетичних зон та особливостей хімічного зв'язку вихідного (нелегованого ербієм) монокристалу [176].

Зважаючи на вказані особливості в спектрах РФС монокристалів  $(\text{Ga}_{55}\text{In}_{45})_2\text{S}_{300}$  та  $(\text{Ga}_{54,59}\text{In}_{44,66}\text{Er}_{0,75})_2\text{S}_{300}$ , цікаво буде проаналізувати вплив легування ербієм на оптичне поглинання та КРС монокристалів.

На рис. 3.20 зображено спектр оптичного поглинання монокристалів  $(\text{Ga}_{55}\text{In}_{45})_2\text{S}_{300}$  та  $(\text{Ga}_{54,59}\text{In}_{44,66}\text{Er}_{0,75})_2\text{S}_{300}$  у видимому та близькому інфрачервоному діапазонах. Як видно з рисунку, нелегований ербієм монокристал  $(\text{Ga}_{55}\text{In}_{45})_2\text{S}_{300}$  в інтервалі 650-1550 нм є прозорим, оскільки коефіцієнт поглинання у видимому спектральному діапазоні не перевищує  $12 \text{ см}^{-1}$ , а в інфрачервоному –  $6 \text{ см}^{-1}$ . При введенні ербію виникають вузькі смуги поглинання із максимумами 530, 660, 810, 980 та 1530 нм, вони

відповідають внутрішньоцентровим переходам із основного  $^4I_{15/2}$  в збуджені стани  $^2H_{11/2}$ ,  $^4F_{9/2}$ ,  $^4I_{9/2}$ ,  $^4I_{11/2}$ ,  $^4I_{13/2}$  іонів  $Er^{3+}$ , відповідно. Крім того, легування ербієм приводить до зменшення прозорості монокристалу  $(Ga_{54,59}In_{44,66}Er_{0,75})_2S_{300}$  порівняно з  $(Ga_{55}In_{45})_2S_{300}$ .

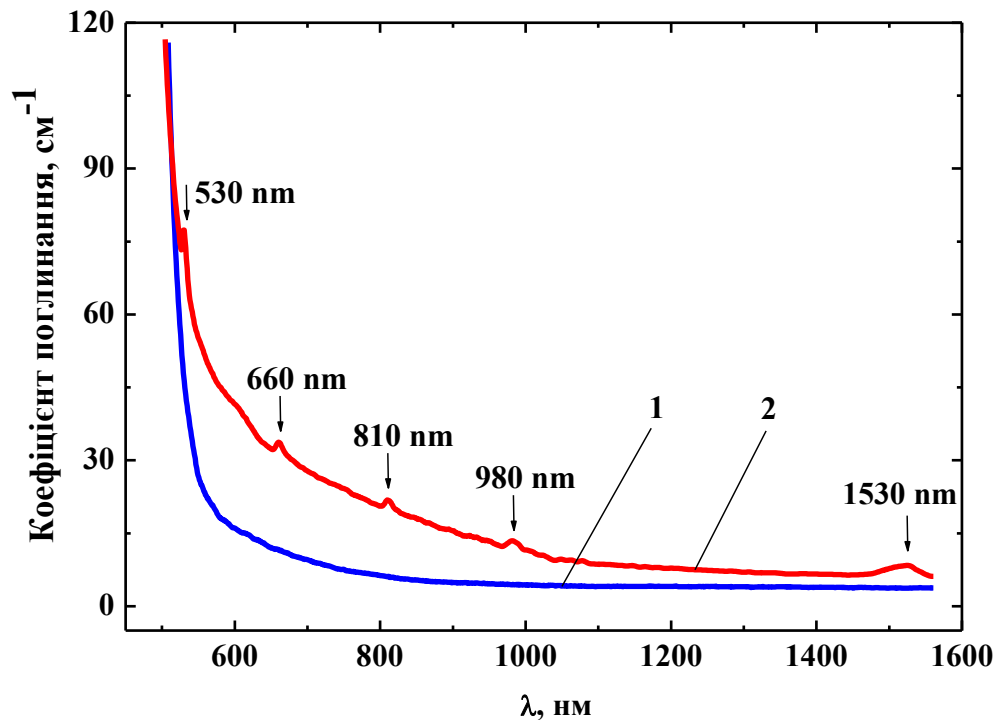


Рис. 3.20. Спектри оптичного поглинання монокристалів: 1 –  $(Ga_{55}In_{45})_2S_{300}$ ; 2 –  $(Ga_{54,59}In_{44,66}Er_{0,75})_2S_{300}$ .

На рис. 3.21 побудовано функціональну залежність  $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$  і на основі відомої формули [253]:

$$\alpha(h\nu) = A \frac{(h\nu - E_g)^{\frac{1}{2}}}{h\nu} \quad (3.2)$$

де:  $\alpha$  – коефіцієнт поглинання,  $E_g$  – енергія забороненої зони,  $A$  – константа, встановлено, що для монокристалів  $(Ga_{55}In_{45})_2S_{300}$  та  $(Ga_{54,59}In_{44,66}Er_{0,75})_2S_{300}$  характерні прямі переходи в області краю власного поглинання. Із формули (3.2) при  $(\alpha h\nu)^2 = 0$  визначено енергію забороненої зони  $E_g = 2,38$  та  $2,35$  еВ для монокристалів  $(Ga_{55}In_{45})_2S_{300}$  та  $(Ga_{54,59}In_{44,66}Er_{0,75})_2S_{300}$ , відповідно. Одержані значення  $E_g$  є дещо меншими, в порівнянні зі значеннями,

отриманими в роботі І.Р. Амірасланова [254], на монокристалах  $\text{GaInS}_3$  вирощених методом хімічно-транспортних реакцій. Вважаємо, що відмінності пов'язані із різною технологією отримання монокристалів.

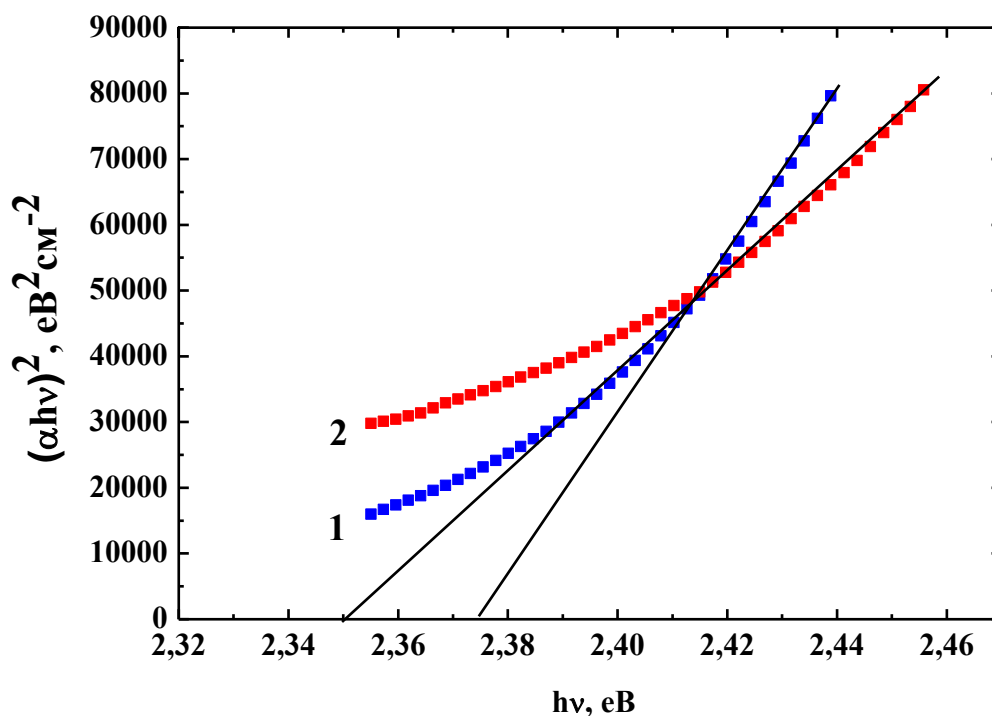


Рис. 3.21. Визначення ширини забороненої зони монокристалів: 1 –  $(\text{Ga}_{55}\text{In}_{45})_2\text{S}_{300}$ ; 2 –  $(\text{Ga}_{54,59}\text{In}_{44,66}\text{Er}_{0,75})_2\text{S}_{300}$ .

Як бачимо з рис. 3.20, в кристалі  $(\text{Ga}_{54,59}\text{In}_{44,66}\text{Er}_{0,75})_2\text{S}_{300}$  край оптичного поглинання не зміщується у порівнянні з  $(\text{Ga}_{55}\text{In}_{45})_2\text{S}_{300}$ , але завдяки зміни його нахилу, відбувається незначне зменшення енергії забороненої зони. Цей факт узгоджується з дослідженнями РФС (описано в розділі 2 «Електронна структура монокристалів  $(\text{Ga}_{55}\text{In}_{45})_2\text{S}_{300}$  та  $(\text{Ga}_{54,59}\text{In}_{44,66}\text{Er}_{0,75})_2\text{S}_{300}$ »), згідно з якими введення ербію не приводить до значних змін в спектрах РФС для відповідних енергетичних зон та в розподілі енергії електронних станів.

Нелегований ербієм монокристал  $(\text{Ga}_{55}\text{In}_{45})_2\text{S}_{300}$  виявився фоточутливим [146] у видимому спектральному діапазоні (рис. 3.22) при кімнатній температурі. Легування ербієм монокристалу

$(\text{Ga}_{54,59}\text{In}_{44,66}\text{Er}_{0,75})_2\text{S}_{300}$  приводить до зникнення фотопровідності та домінування оптично індукованих ФЛ процесів в  $\text{Er}^{3+}$  іонах.

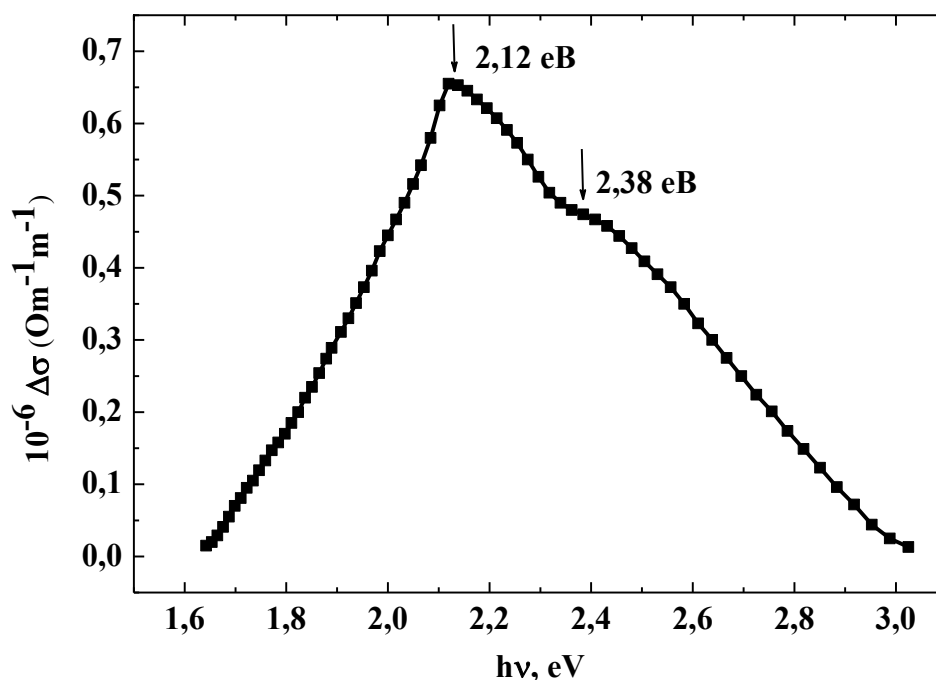


Рис. 3.22. Спектр фотопровідності монокристалу  $(\text{Ga}_{55}\text{In}_{45})_2\text{S}_{300}$ .

Із рис. 3.22 видно, що спектр фотопровідності несиметричний і містить з високоенергетичної сторони плече (2,36 – 2,40 еВ), що добре узгоджується з енергією забороненої зони, визначеної за спектром оптичного поглинання та формулою про прямі переходи в області краю власного поглинання. Отже, плече із високоенергетичної сторони відповідає власній фотопровідності, тобто переходам із валентної зони в зону провідності. Максимум при 2,12 еВ представляє домішкову фотопровідність, за яку відповідає дефектний центр, що знаходиться на енергетичній «відстані» 0,26 еВ від валентної зони. Вважаємо, що при освітленні напівпровідника домішкова фотопровідність виникає завдяки переходу електронів із акцепторного центру в зону провідності. Роботи науковців вказують [255, 256], що глибокими акцепторами в сульфурних кристалах є вакансії в катіонній підрешітці з енергією активації 0,22-0,32 еВ, яка залежить від композиційного складу

кристалу. Дослідження монокристалів  $(\text{Ga}_{55}\text{In}_{45})_2\text{S}_{300}$  та  $(\text{Ga}_{54,59}\text{In}_{44,66}\text{Er}_{0,75})_2\text{S}_{300}$ , методом КРС спектроскопії може виявити вплив їх структурних особливостей на розглянуті вище оптичні та фотоелектричні властивості.

Автори роботи [257] при дослідженні сполук  $\text{M}_2\text{X}_3$  ( $\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}, \text{X} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ ) вважали, що їх структура базується на тетраедричній конфігурації атомів, яка схожа на структуру «цинкової обманки» з  $1/3$  вакансій в катіонних позиціях. У деяких із цих сполук при температурі навколишнього середовища вакансії можуть утворювати підґратку, що суттєво впливає на спектри КРС. Для пояснення фононних спектрів автори запропонували модель безперервного ланцюга тетраедрів, стверджуючи, що фонони розподіляються по цих напрямках.

На рис. 3.23 показані нормовані спектри КРС монокристалу  $(\text{Ga}_{55}\text{In}_{45})_2\text{S}_{300}$ , отримані шляхом їх збудження лазерним випромінюванням із довжиною хвилі 532 нм, що реєструвалися в різних точках поверхні зразка. Спектри показують, що частота, інтенсивність та півширина є досить близькими, за винятком інтенсивності смуг із частотами 215, 247,7 та  $260 \text{ cm}^{-1}$ . Особливістю спектрів, отриманих з різних точок поверхні, є різниця у співвідношенні інтенсивності смуг із частотами 247,7 та  $260 \text{ cm}^{-1}$ . Зміни інтенсивності цих смуг можуть бути викликані наявністю на поверхні зразка ділянок з різним вмістом Ga або In, що утворюються внаслідок коливання температури та інших факторів, що впливають на ріст кристалу. Крім того, відзначимо, що кількість смуг та їх частоти співпадають у всіх спектрах. Це свідчить про те, що в обох випадках ми маємо справу з однією і тією ж фазою  $(\text{Ga}_{55}\text{In}_{45})_2\text{S}_{300}$ . Дійсно, як показано в роботі [147], при зміні вмісту  $\text{Ga}_2\text{S}_3$  з 67 до 50 % у системі  $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{--In}_2\text{S}_3$  утворюється однакова фаза з гексагонально-ромбоєдричною решіткою та однаковими значеннями констант. Смуга з частотою  $260 \text{ cm}^{-1}$  відповідає коливанням структурних одиниць Ga-S<sub>4</sub> (тетраедри) [258], які зв'язані в ланцюжки, а смуга з меншою частотою  $247,7 \text{ cm}^{-1}$  відповідає коливанням тригональних біпірамід In-S<sub>5</sub>, які

мають «спільну» грань [148]. Менша частота коливань зумовлена значно більшою атомною масою In (114,8) порівняно з Ga (69,7). На рис. 3.23 видно, що в спектрі 1, який відповідає областям вибірки з підвищеним вмістом Ga, частоти смуг 215 і  $95,8\text{ см}^{-1}$  [149] також значно інтенсивніші порівняно з відповідними смугами спектру 2. Логічно припустити, що ці смуги також пов'язані з коливаннями, в яких вирішальну роль відіграють атоми Ga.

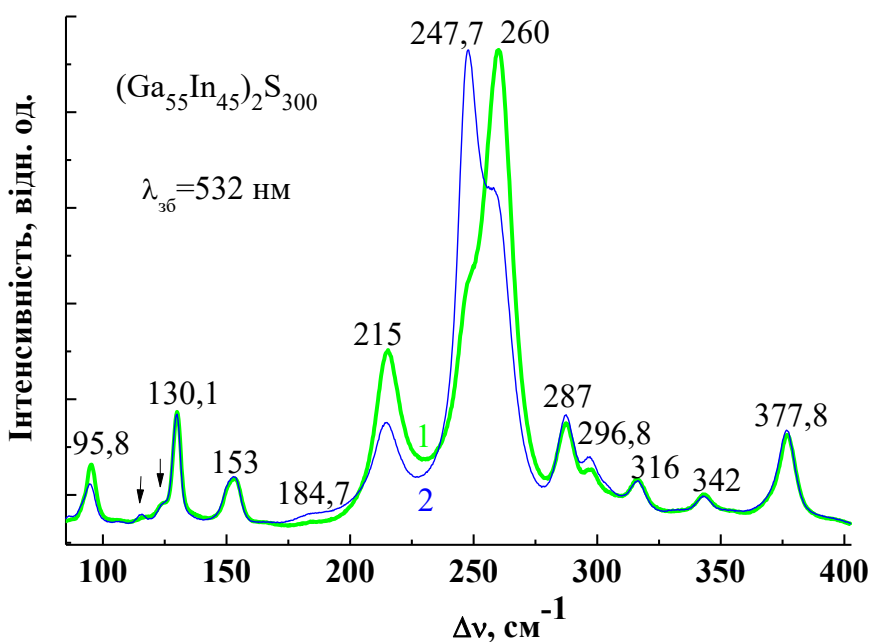


Рис. 3.23. Спектри КРС монокристалу  $(\text{Ga}_{55}\text{In}_{45})_2\text{S}_{300}$  при збудженні випромінюванням з довжиною хвилі 532 нм в двох різних точках зразка, що відрізняються компонентним складом.

Поляризовані КРС спектри показали (рис. 3.24), що відповідно до умов їх реєстрації, найбільше змінюються інтенсивності смуг з частотами 247,7 і  $260\text{ см}^{-1}$  і, меншою мірою, смуги з частотами 215 і  $95,8\text{ см}^{-1}$ . Перші дві смуги відповідають коливанням у тетраедрах Ga-S<sub>4</sub> та тригональних біпірамід In-S<sub>5</sub>, як коливань від окремих структурних одиниць. Частоти, менші за частоту коливань відповідних структурних одиниць, характерні для коливань між



окремими тетраедрами (тригональними біпірамидами). Тому діапазони частот 215 і 95,8  $\text{см}^{-1}$  можна віднести до таких коливань.

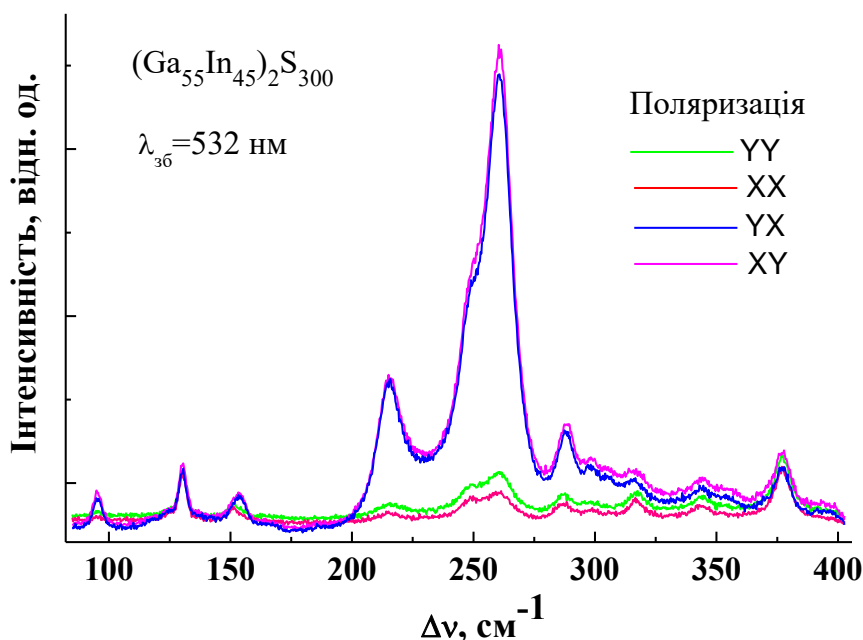


Рис. 3.24. Спектри КРС монокристалу  $(\text{Ga}_{55}\text{In}_{45})_2\text{S}_{300}$  при збудженні випромінюванням з довжиною хвилі 532 нм при різних поляризаціях.

Для зразка  $(\text{Ga}_{54,59}\text{In}_{44,66}\text{Er}_{0,75})_2\text{S}_{300}$  при збудженні спектрів КРС лазерним випромінюванням із довжиною хвилі 532 нм виникає інтенсивна смуга ФЛ із максимумом 550 нм (відповідає переходу  $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$  в іоні  $\text{Er}^{3+}$ ), яка проявляється в тому ж спектральному діапазоні, що і раманівські смуги. Отже, неможливо було зареєструвати спектри КРС на тлі інтенсивної смуги ФЛ (рис. 3.25). Тому ми використали твердотільний лазер із довжиною хвилі 475 нм для запису спектрів КРС зразка  $(\text{Ga}_{54,59}\text{In}_{44,66}\text{Er}_{0,75})_2\text{S}_{300}$ .

На рис. 3.26 представлено спектри КРС монокристалів  $(\text{Ga}_{55}\text{In}_{45})_2\text{S}_{300}$  (крива 1) і  $(\text{Ga}_{54,59}\text{In}_{44,66}\text{Er}_{0,75})_2\text{S}_{300}$  (криві 2, 3), отримані при збудженні довжиною хвилі 475 нм. Смуги КРС з частотою нижче  $130 \text{ см}^{-1}$  не ідентифікуються внаслідок використання фільтра відсікання для довжини хвилі збудження 475 нм. Решта смуг КРС кристалу  $(\text{Ga}_{55}\text{In}_{45})_2\text{S}_{300}$

демонструють майже однакові частоти з відповідними смугами (рис. 3.26, крива 1), які були визначені в спектрах КРС при збудженні довжиною хвилі 532 нм.

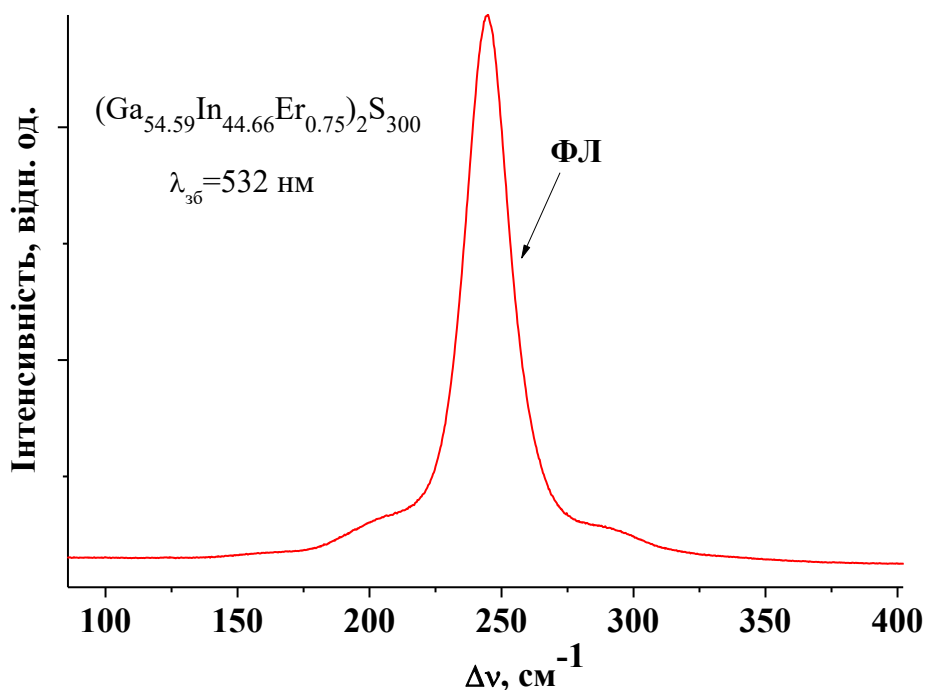


Рис. 3.25. Прояв в спектрі КРС інтенсивної смуги ФЛ для  $(\text{Ga}_{54,59}\text{In}_{44,66}\text{Er}_{0,75})_2\text{S}_{300}$  при збудженні спектру випромінювання з довжиною хвилі 532 нм.

Водночас зауважимо, що спостерігається декілька структурних змін для монокристалу, легованого Er (криві 1 і 2). Смуги з частотами 130, 153 та  $185\text{ см}^{-1}$  демонструють більшу півширину порівняно з нелегованим кристалом, що призводить до їх перекриття в одну широку смугу з центром при  $148\text{ см}^{-1}$ . Аналогічна картина спостерігається для спектральних смуг при 296 та  $316\text{ см}^{-1}$ . Такі зміни зумовлені наявністю атомів Er у ґратці  $(\text{Ga}_{55}\text{In}_{45})_2\text{S}_{300}$ . Це призводить до швидшого затухання фононних мод, що відповідають вищезгаданим смугам під час збільшення кількості різних типів дефектів та неупорядкованостей у кристалі. На кривих 2 та 3 представлені нові спектральні смуги при 225 та  $400\text{ см}^{-1}$ , що може бути зумовлено

розщепленням вироджених смуг завдяки виникненню локального механічного напруження в Er-легованому кристалі.

Отже, за допомогою спектроскопії КРС було виявлено, що найбільш інтенсивні (характеристичні) смуги з частотами 247,7 та 260  $\text{см}^{-1}$  монокристалу  $(\text{Ga}_{55}\text{In}_{45})_2\text{S}_{300}$  відповідають коливанням в тетраедралах Ga-S<sub>4</sub>

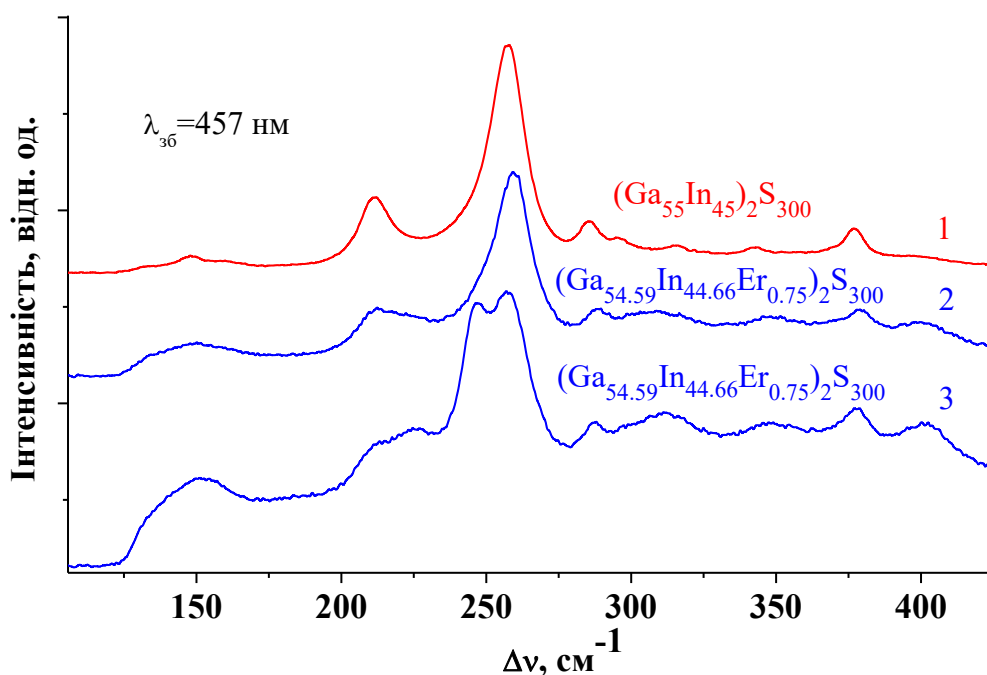


Рис. 3.26. Спектри КРС монокристалів  $(\text{Ga}_{55}\text{In}_{45})_2\text{S}_{300}$  (крива 1) та  $(\text{Ga}_{54,59}\text{In}_{44,66}\text{Er}_{0,75})_2\text{S}_{300}$  (криві 2 і 3 були отримані в різних точках монокристалу) при збудженні довжиною хвилі 475 нм.

та тригональних біпірамідах In-S<sub>5</sub>. Такі ж смуги спостерігалися і в спектрах кристалів, легуваних ербієм  $(\text{Ga}_{54,59}\text{In}_{44,66}\text{Er}_{0,75})_2\text{S}_{300}$ , але вони мають більшу півширину, що в деяких випадках зумовлює їх перекриття. Такі зміни спектрів відбуваються завдяки збільшенню кількості дефектів кристалу, зростанню неупорядкованості та наявності локальних механічних напружень. Аналіз спектрів КРС узгоджується з дослідженнями спектрів оптичного поглинання. Зокрема, збільшення коефіцієнта поглинання в зразку, що легований ербієм пов'язано зі зростанням концентрації дефектів,

внаслідок чого виникають додаткові дефектні рівні із неперервним енергетичним розподілом всередині забороненої зони.

### 3.7. Оптичні властивості монокристалів $(\text{Ga}_{70}\text{La}_{30})_2\text{S}_{300}$ , $(\text{Ga}_{69,75}\text{La}_{29,75}\text{Er}_{0,5})_2\text{S}_{300}$

Монокристали  $(\text{Ga}_{70}\text{La}_{30})_2\text{S}_{300}$  та  $(\text{Ga}_{69,75}\text{La}_{29,75}\text{Er}_{0,5})_2\text{S}_{300}$ , вирощені за технологією, що описана в розділі 2 «Вирощування монокристалів», належать до квазібінарної системи  $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{--La}_2\text{S}_3$ , яку вперше дослідили Лоаро-Лозак, Жюльєн-Пузоль [125, 153]. Відомо [247], що вона має широку область склування завдяки евтектичній точці поблизу  $\sim 80$  мол.%  $\text{Ga}_2\text{S}_3$ . Стекла системи  $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{--La}_2\text{S}_3$  характеризуються важливими для оптичних матеріалів властивостями: низькою токсичністю, широким вікном прозорості (видимий близький та середній ІЧ діапазони), високою термічною стійкістю та високим порогом пошкодження при лазерному опроміненні. Це забезпечує гідну конкуренцію силікатним стеклам при виготовленні оптичних волокон, активних / пасивних середовищ у лазерних системах зв'язку та сенсорній техніці.

Крім того, система  $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{--La}_2\text{S}_3$  містить потрібні сполуки  $\text{La}_3\text{Ga}_{1,67}\text{S}_7$  та  $\text{LaGaS}_3$  та характеризується високою розчинністю РЗМ. В попередньому параграфі розглянуто оптичні властивості нелегованого / легovanого ербієм монокристалу  $(\text{Ga}_{55}\text{In}_{45})_2\text{S}_{300}$ . Тому було важливо встановити закономірності зміни оптичних властивостей при заміні In на La в катіонній підрешітці монокристалів з додатковим введенням легуючої домішки Er. У відповідних склоподібних сплавах зміни компонентного складу і дослідження оптичних властивостей були проведені в широкому концентраційному інтервалі (див. розділ 3 «Особливості оптичного поглинання та комбінаційного розсіювання світла стекол  $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{--La}_2\text{S}_3$  легованих Er»). В кристалічних сполуках зміна складу значно обмежена розчинністю домішок і не перевищує, зазвичай, десятих атомних відсотків від загального числа атомів. Вирощені монокристали  $(\text{Ga}_{70}\text{La}_{30})_2\text{S}_{300}$  та  $(\text{Ga}_{69,75}\text{La}_{29,75}\text{Er}_{0,5})_2\text{S}_{300}$  згідно із

рентгенофазовим та ЕДС-аналізом (подано в розділі 2 «Кристалічна структура сполук  $(Ga_{55}In_{45})_2S_{300}$ ,  $(Ga_{54,59}In_{44,66}Er_{0,75})_2S_{300}$  та  $(Ga_{70}La_{30})_2S_{300}$ ,  $(Ga_{69,75}La_{29,75}Er_{0,5})_2S_{300}$ ») є однофазними, а компонентний склад відповідає представленим хімічним формулам.

На рис. 3.27 подано спектри оптичного поглинання в діапазоні 600–1020 нм при кімнатній температурі. Як видно із рисунка, легування ербієм збільшує коефіцієнт поглинання та зумовлює появу вузьких смуг із максимумами 660, 805 та 980 нм. Вони відповідають внутріцентричним переходам в f-оболонці іонів  $Er^{3+}$  з основного  $^4I_{15/2}$  в збуджені стани  $^4F_{9/2}$ ,  $^4I_{9/2}$ ,  $^4I_{11/2}$ , відповідно.

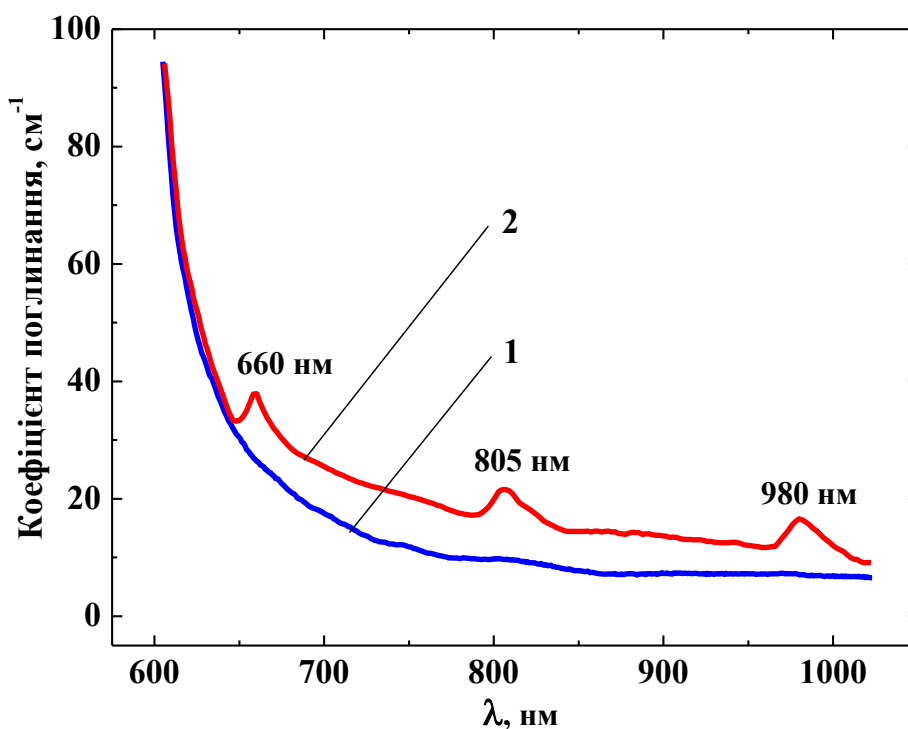


Рис. 3.27. Спектри оптичного поглинання монокристалів: 1 –  $(Ga_{70}La_{30})_2S_{300}$ ; 2 –  $(Ga_{69,75}La_{29,75}Er_{0,5})_2S_{300}$ .

На основі даних спектрів оптичного поглинання (рис. 3.27) отримано функціональну залежність  $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$  (рис. 3.28). З відомої формули (3.2) про прямі переходи при  $(\alpha h\nu)^2 = 0$  визначено енергію забороненої зони, яка становить 2,01 та 1,99 еВ для монокристалів  $(Ga_{70}La_{30})_2S_{300}$  і

$(\text{Ga}_{69,75}\text{La}_{29,75}\text{Er}_{0,5})_2\text{S}_{300}$  відповідно. Отже, легування ербієм не призводить до зміщення краю оптичного поглинання, але незначно зменшує енергію забороненої зони напівпровідників, що проявляється у зміні його кута нахилу спектру оптичного поглинання. Це явище аналогічне до того, що розглянуто в попередньому параграфі щодо дослідження оптичного поглинання в нелегованому та легovanому ербієм монокристалі  $(\text{Ga}_{55}\text{In}_{45})_2\text{S}_{300}$ . Відмінності

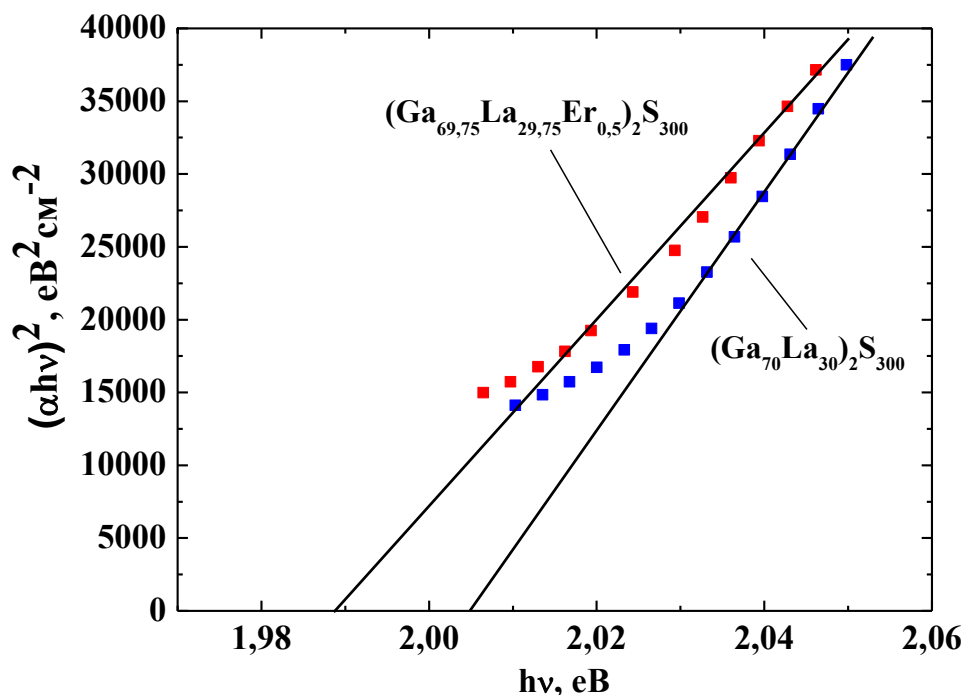


Рис. 3.28. Визначення ширини забороненої зони монокристалів:  $(\text{Ga}_{70}\text{La}_{30})_2\text{S}_{300}$  та  $(\text{Ga}_{69,75}\text{La}_{29,75}\text{Er}_{0,5})_2\text{S}_{300}$ .

полягають в тому, що при заміні In на La відбувається зміщення краю оптичного поглинання в інфрачервоний діапазон спектру, при цьому «закривається» потужна смуга поглинання з максимумом 530 нм (перехід  $^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^2\text{H}_{11/2}$  в  $\text{Er}^{3+}$  іонах), яка пов'язана з виникненням «зеленої» фотолюмінесценції в Er-легованих напівпровідниках. Детальніше це явище розглянуто в розділах 4 та 5. Крім того, в монокристалах  $(\text{Ga}_{55}\text{In}_{45})_2\text{S}_{300}$  та  $(\text{Ga}_{54,59}\text{In}_{44,66}\text{Er}_{0,75})_2\text{S}_{300}$  виділено структурні групи з тетраедрів Ga-S<sub>4</sub>, що зв'язані в ланцюжки та з тригональних біпірамід In-S<sub>5</sub>, які об'єднані через «спільну» грань (див. «КРС спектри та оптичне поглинання нелегованого та

легованих ербієм монокристалу  $(\text{Ga}_{55}\text{In}_{45})_2\text{S}_{300}$ ). З літературних джерел відомо [154], що тернарна сполука  $\text{LaGaS}_3$ , як і досліджені нами монокристали  $(\text{Ga}_{70}\text{La}_{30})_2\text{S}_{300}$  та  $(\text{Ga}_{69,75}\text{La}_{29,75}\text{Er}_{0,5})_2\text{S}_{300}$  відносяться до нецентросиметричної орторомбічної сингонії (просторова група  $\text{Pna}2_1$ ). Згідно з цими даними, основними структурними фрагментами кристалу є ланцюжки з тетраedrів Ga-S<sub>4</sub>, які розділені катіонами  $\text{La}^{3+}$ .

На рис. 3.29 подано спектри пропускання монокристалів  $(\text{Ga}_{70}\text{La}_{30})_2\text{S}_{300}$  та  $(\text{Ga}_{69,75}\text{La}_{29,75}\text{Er}_{0,5})_2\text{S}_{300}$  в ІЧ діапазоні, які отримано з допомогою Фур'є спектрометра «IRAffinity-1S Shimadzu» в режимі пропускання оптичного сигналу. Із рисунка видно, що коефіцієнт пропускання в широкому

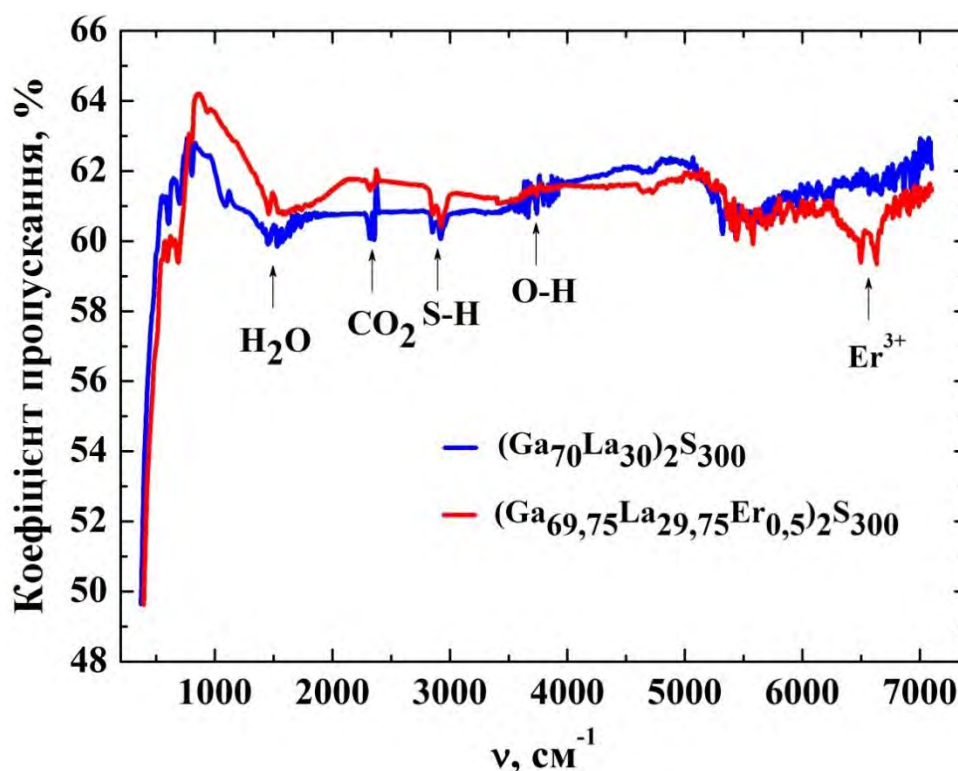


Рис. 3.29. Спектри пропускання монокристалів  $(\text{Ga}_{70}\text{La}_{30})_2\text{S}_{300}$  та  $(\text{Ga}_{69,75}\text{La}_{29,75}\text{Er}_{0,5})_2\text{S}_{300}$  в ІЧ діапазоні.

спектральному діапазоні варіює в межах 60 – 64 %. Прозорість в обох кристалах зберігається в ближньому та середньому ІЧ діапазонах до  $\sim 750 \text{ cm}^{-1}$ . Різке зменшення прозорості монокристалів із низькочастотної сторони пов'язане з мультифононними процесами в кристалічній решітці та

поглинанням відповідних коливних груп Ga-S [55]. У монокристалі  $(\text{Ga}_{69,75}\text{La}_{29,75}\text{Er}_{0,5})_2\text{S}_{300}$  виявлено смугу поглинання ( $6250 - 6750 \text{ cm}^{-1}$  або  $1,48 - 1,6 \text{ мкм}$ ), яка обумовлена переходами  $^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^2\text{I}_{13/2}$  в іонах  $\text{Er}^{3+}$ . Крім того, зареєстровано домішкове поглинання від таких груп атомів:  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ , S-H, O-H [259-262]. Вказані домішки є технологічного характеру і пов'язані з чистотою вихідних матеріалів та особливістю технології вирощування монокристалів.

Зважаючи на порівняно високі значення оптичної прозорості, монокристали  $(\text{Ga}_{70}\text{La}_{30})_2\text{S}_{300}$  і  $(\text{Ga}_{69,75}\text{La}_{29,75}\text{Er}_{0,5})_2\text{S}_{300}$  мають хороші перспективи застосування в ролі пасивних та активних елементів у лазерній техніці, що працюють в середньому ІЧ діапазоні.

### Висновки до розділу 3

1. В стеклах  $\text{HgS-GeS}_2$  при зменшенні основної компоненти ( $100 - 75 \text{ мол.\% GeS}_2$ ) енергія забороненої зони не змінюється, демонструючи стабільність скляної сітки, що підтверджується рентгеноструктурними дослідженнями цієї системи. Аналіз спектрів КРС показав, що склоутворююча матриця сплавів утворена куттоб'єднаними тетраедрами  $[\text{GeS}_4]$  і при великому вмісті  $\text{HgS}$  збільшується відсоток тетраедрів  $[\text{GeS}_4]$ , які об'єднані спільним ребром.

2. Аналіз проекції поверхні ліквідуса та області склування системи  $\text{HgS-Ga}_2\text{S}_3\text{-GeS}_2$  у порівнянні з оптичними властивостями свідчить, що останні не пов'язані фазовими особливостями сплавів. Основним чинником зміни енергії забороненої зони є введення домішки з великим іонним радіусом ( $\text{Hg}$ ), що обумовлює трансформацію матриці скла та металізацію зв'язків. Введення компоненти  $\text{Ga}_2\text{S}_3$  не призводить до значних змін оптичних параметрів стекол на основі  $\text{GeS}_2$ , внаслідок близькості іонних радіусів галію та германію. Вони заміщують один одного в катіонній підрешітці, що покращує склоутворюючу здатність сплавів.



3. У склоподібних сплавах системи  $\text{AgGaSe}_2 + \text{GeS}_2 \rightleftharpoons \text{AgGaS}_2 + \text{GeSe}_2$  зі зменшенням  $\text{GeS}_2$  відбувається зменшення прозорості та енергії забороненої зони. Нелінійна залежність оптичних параметрів від вмісту  $\text{GeS}_2$  пов'язана з трансформаціями структури скла. Спектри КРС свідчать, що стекла з великим вмістом  $\text{GeS}_2$  утворені з тетраедрів  $[\text{GeS}_4]$ , а при додаванні компоненти  $\text{GeSe}_2$  формуються змішані структурні одиниці, що розпорядковує структуру скла. Подальше зменшення  $\text{GeS}_2$  приводить до нового упорядкування та формування склоутворюючої матриці на основі тетраедрів:  $[\text{GeSe}_{4/2}]$  – об'єднані через вершини;  $[\text{Ge}_2\text{Se}_{8/2}]$  – об'єднані через ребра;  $[\text{GeSe}_3\text{S}]$ ,  $[\text{GeSe}_2\text{S}_2]$  – змішані структурні одиниці.

4. Дослідження спектрів оптичного поглинання та КРС засвідчило упорядкування матриці в стеклах  $\text{Er}_2\text{S}_3\text{--Ag}_{0,05}\text{Ga}_{0,05}\text{Ge}_{0,95}\text{S}_2$  при збільшенні вмісту  $\text{Er}_2\text{S}_3$ . Зміщення краю оптичного поглинання в короткохвильову область, зменшення параметру стрімкості та коефіцієнта поглинання є результатом змін у формуванні структурних одиниць сплавів. Проаналізовані КРС спектри показали збільшення кількості домінуючих молекулярних одиниць  $[\text{Ge}(\text{Ga})\text{S}_4]$ , які формують сітку скла при збільшенні концентрації ербію. Крім того, зменшується кількість структурних груп  $[\text{S}_3\text{Ge}(\text{Ga})\text{--}(\text{Ga})\text{GeS}_3]$ , які формуються в стеклах при недостатці халькогену.

5. Найінтенсивніші смуги в спектрі КРС монокристалів  $(\text{Ga}_{55}\text{In}_{45})_2\text{S}_{300}$  та  $(\text{Ga}_{54,59}\text{In}_{44,66}\text{Er}_{0,75})_2\text{S}_{300}$  відповідають характеристичним коливним модам в тетраедрах  $\text{Ga-S}_4$  та тригональних біпірамідах  $\text{In-S}_5$ . В КРС спектрах кристалу, легованого ербієм, смуги мають більшу півширину, що зумовлено збільшенням кількості дефектів в кристалі, зростанням в ньому неупорядкованості та наявності локальних механічних напружень. Збільшення коефіцієнта поглинання в зразку, легованого ербієм, узгоджується з аналізом спектрів КРС, оскільки пов'язано зі зростанням концентрації дефектів, внаслідок виникнення додаткових дефектних рівнів із неперервним енергетичним розподілом всередині забороненої зони.

6. В усіх халькогенідних монокристалах та склоподібних сплавах при легуванні ербієм виникають вузькі смуги поглинання, які пов'язані з переходами в f-оболонці іонів  $\text{Er}^{3+}$ . Аналіз спектрів оптичного поглинання показав, що монокристалом  $(\text{Ga}_{55}\text{In}_{45})_2\text{S}_{300}$ ,  $(\text{Ga}_{54,59}\text{In}_{44,66}\text{Er}_{0,75})_2\text{S}_{300}$  та  $(\text{Ga}_{70}\text{La}_{30})_2\text{S}_{300}$ ,  $(\text{Ga}_{69,75}\text{La}_{29,75}\text{Er}_{0,5})_2\text{S}_{300}$  характерні прямі переходи в області краю власного поглинання. Визначена, енергія забороненої зони кристалів зменшується при заміні в катіонній підрешітці In на La і мало змінюється при легуванні ербієм.

## РОЗДІЛ 4

### МЕХАНІЗМ ЗБУДЖЕННЯ ФОТОЛЮМІНЕСЦЕНЦІЇ ТА ГЕНЕРАЦІЯ ВИСОКИХ ГАРМОНІК В СКЛОПОДІБНИХ СЕРЕДОВИЩАХ ЛЕГОВАНИХ ЕРБІЄМ

#### 4.1. Фотолюмінесценція в стеклах системи $\text{AgGaSe}_2 + \text{GeS}_2 \rightleftharpoons \text{AgGaS}_2 + \text{GeSe}_2$

Аналіз літературних джерел показав, що халькогенідні стекла нелеговані РЗМ, зазвичай, не проявляють люмінесцентні властивості при кімнатній температурі. Тривалий час це обмежувало їх застосування в оптоелектронній техніці. Деякі дослідження ФЛ при низьких температурах були проведені для халькогенідних стекол  $\text{GeSe}_2$  [263],  $\text{Ge}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$  [230] та  $\text{GeS}_{2x}\text{Se}_{2-2x}$  [11]. Механізм виникнення ФЛ автори пояснювали на основі конфігураційно-координатної діаграми, враховуючи структурні особливості стекол. Введення РЗМ у халькогенідну матрицю на основі Ga-La-S-O, Ge-Ga-S, Ge-Ga-As-S приводить до зменшення інтенсивності низькотемпературної ФЛ (при великому вмісту ербію до її повного зникнення), яка пов'язана з люмінесцентними центрами склоутворюючої матриці [264]. За низьких температур фононна підсистема сплавів має менший вплив на процеси випромінювання, тому аналіз таких досліджень важливий для розуміння природи ФЛ центрів для нелегованих та легованих РЗМ напівпровідників.

В стеклах системи  $\text{AgGaSe}_2 + \text{GeS}_2 \rightleftharpoons \text{AgGaS}_2 + \text{GeSe}_2$ , в яких відбувається заміна сульфуру на селен (у складі немає РЗМ) виявлено існування широкої безструктурної смуги ФЛ при температурі 80 К (рис. 4.1). Склоподібні сплави, збуджені лазерним випромінюванням із довжиною хвилі 532 нм, проявляють люмінесценцію з єдиною в близькому інфрачервоному спектральному діапазоні ( $\lambda_m \approx 1150\text{-}1180$  нм) смугою із напівшириною випромінювання  $\Delta E \approx 0,26\text{-}0,30$  еВ (рис. 4.1 а), що є характерним значенням для рекомбінаційної люмінесценції неупорядкованих систем. Інтенсивність люмінесцентного максимуму залежить від вмісту Se (при заміщенні

сульфуру селеном, рис. 4.1 б). Залежність носить складний характер і, в значній мірі, обумовлена зміною рівня збудження люмінесценції (внаслідок

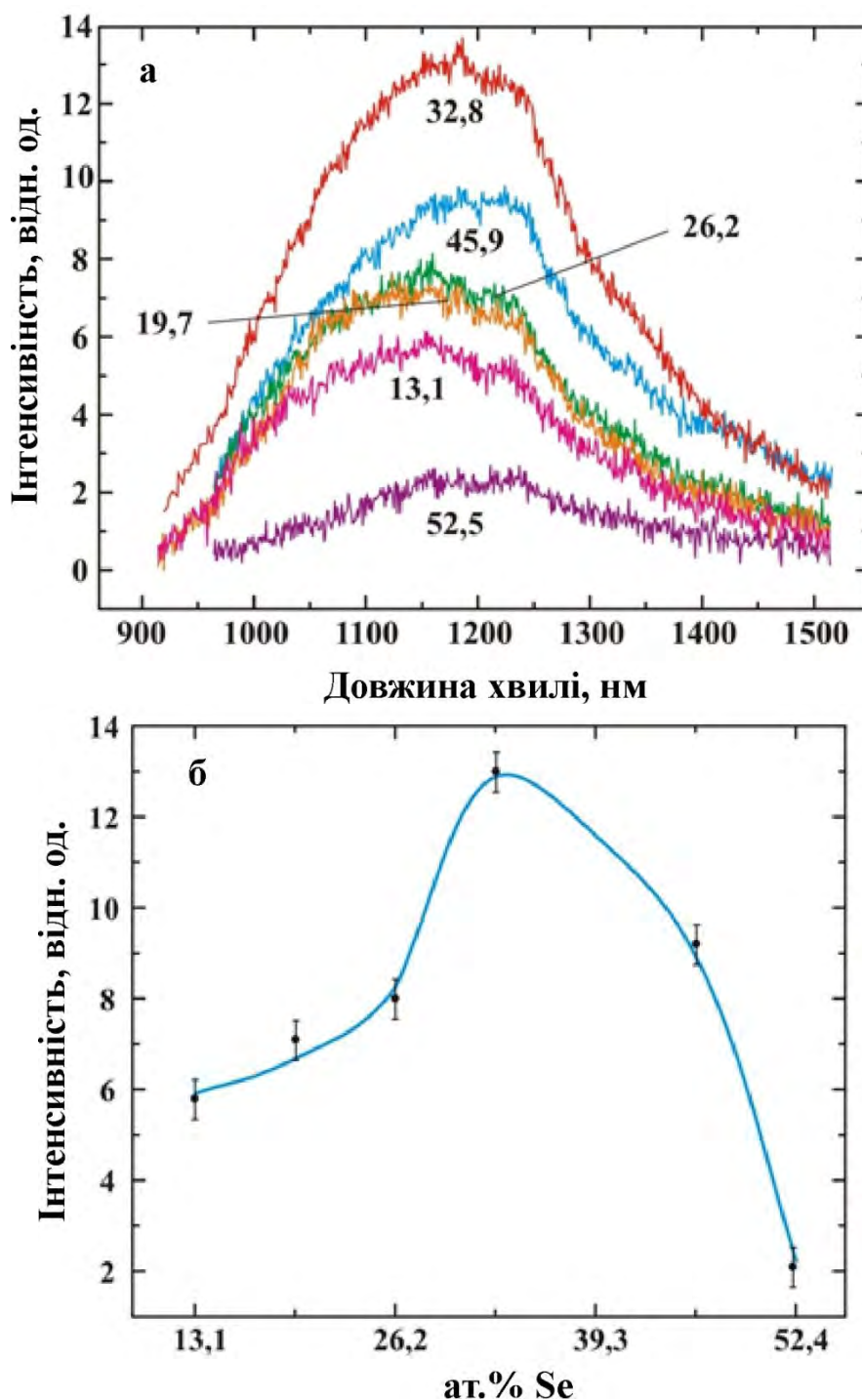


Рис. 4.1. а) Спектри ФЛ склоподібних сплавів системи  $\text{AgGaSe}_2 + \text{GeS}_2 \rightleftharpoons \text{AgGaS}_2 + \text{GeSe}_2$  (цифрами вказано ат.% Se). б) Залежність інтенсивності ФЛ в максимумі випромінювання ( $\lambda_m \approx 1180$  нм) від вмісту Se. Довжина хвилі збуджуючого випромінювання  $\lambda = 532$  нм,  $T = 80$  К.

зміщення краю поглинання [265]) при зростанні концентрації атомів селену в сплаві. Важливою особливістю люмінесцентного спектру є те, що положення максимуму люмінесценції в сплавах близьке до середини забороненої зони (визначеної за положенням краю оптичного поглинання [265]). Це добре підтверджує модель Н. Мотта і Е. Девіса [266], згідно якої в середині забороненої зони халькогенідних скляних напівпровідників розміщується зона локалізованих станів (декілька десятків електрон-вольт). Оптичні переходи електронів в таку зону можуть обумовлювати люмінесценцію з енергією квантів світла близькою до напівширини забороненої зони.

З системи  $\text{AgGaSe}_2 + \text{GeS}_2 \rightleftharpoons \text{AgGaS}_2 + \text{GeSe}_2$  вибрано скляний сплав  $\text{Ag}_{0,05}\text{Ga}_{0,05}\text{Ge}_{0,95}\text{S}_2$ , що характеризується найбільшим вікном прозорості [265], порівняно з іншими стеклами цієї системи. До цього сплаву додано домішку  $\text{Er}_2\text{S}_3$ . Дослідження спектрів ФЛ (рис. 4.2) проводилось зі стеклами  $(X) \text{Er}_2\text{S}_3 - (100-X) \text{Ag}_{0,05}\text{Ga}_{0,05}\text{Ge}_{0,95}\text{S}_2$ , де  $X=0,42; 0,25; 0,18$  мол.% (0,27; 0,16; 0,12 ат.% Er, відповідно).

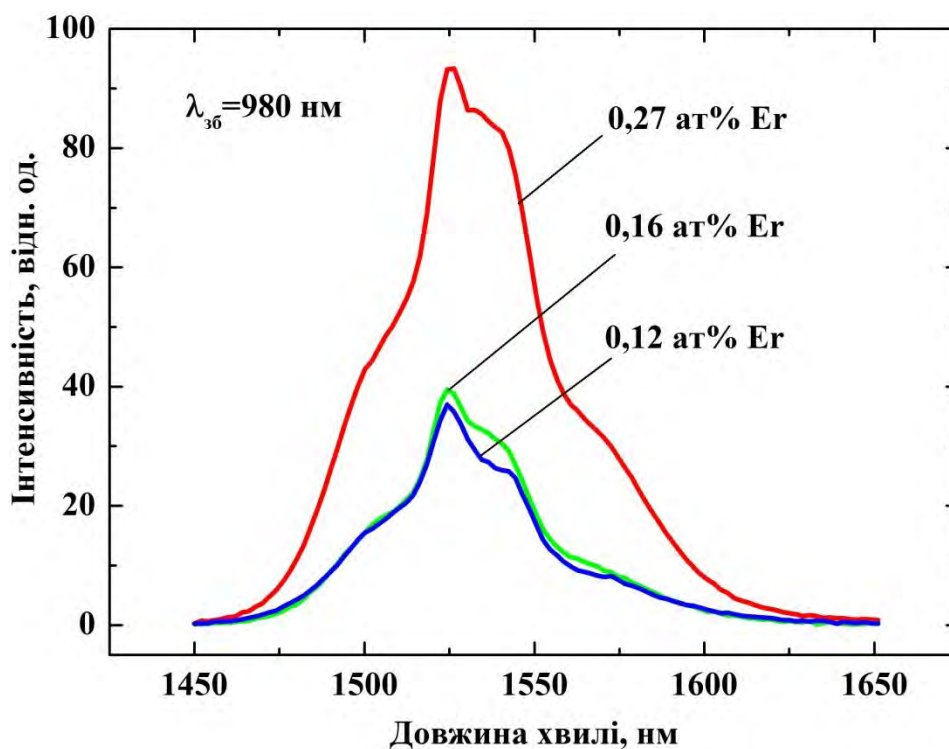


Рис. 4.2. Спектри ФЛ стекол  $\text{Er}_2\text{S}_3 - \text{Ag}_{0,05}\text{Ga}_{0,05}\text{Ge}_{0,95}\text{S}_2$ .

Збудження здійснювалось лазером із довжиною хвилі 980 нм, що відповідає переходу  ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ , а смуга випромінювання ФЛ – переходу  ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  в іоні  $\text{Er}^{3+}$ , відповідно. Інтенсивність ФЛ зростає при збільшенні ат% Er. Положення максимуму люмінесценції не залежить від вмісту Er чи інших компонент склоутворюючої матриці і становить 1540 нм. Для цих стекол розраховано ефективну ширину  $\Delta\lambda_{\text{eff}}$  спектрів ФЛ за формулою:

$$\Delta\lambda_{\text{eff}} = \frac{\int I(\lambda) d\lambda}{I_{\text{max}}} \quad (4.1)$$

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

Максимальне значення  $\Delta\lambda_{\text{eff}}$  розраховано для зразка, в якому введено 0,27 ат% Er (61 нм) і зменшується в зразках із 0,16 (52 нм) та 0,12 ат% Er (52 нм). Розширення смуги ФЛ в стеклах, легованих ербієм, автори роботи [239] пов'язують із утворенням кластерів в зразках, для яких відношення  $\text{Ga/Er} < 10$ . В досліджених нами скляних сплавах смуга ФЛ розширюється в зразку, в якому введено 0,27 ат% Er і виконується вище вказане відношення компонент. Мікроструктурне дослідження сплавів [237], отримане з оптичного мікроскопа «Leica» (рис. 4.3), показало існування неоднорідностей

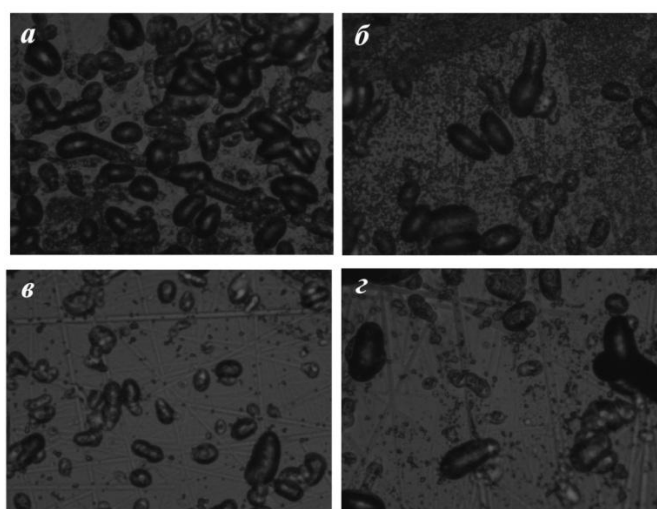


Рис. 4.3. Мікроскопічні зображення поверхні склоподібних сплавів  $\text{Er}_2\text{S}_3\text{--Ag}_{0,05}\text{Ga}_{0,05}\text{Ge}_{0,95}\text{S}_2$ : а) – 0,27; б) – 0,16; в) – 0,12; г) 0 ат % Er (збільшення –  $\sim 1900$  рази).

розмірами 6-7 мкм, концентрація яких зростає при збільшенні вмісту ербію.

Утворені неоднорідності є добрими стоками для дефектів, на основі яких формуються кластери. Великий вміст ербію в стеклах призводить до його сегрегації у вигляді кластерів. Отже, інтенсивність ФЛ в стеклах пов'язана із випромінювання іонів ербію, що рівномірно розподілені в склоутворюючій матриці, а також які знаходяться близько біля неоднорідностей і беруть участь в утворенні кластерів. В стеклах  $\text{Er}_2\text{S}_3\text{-Ag}_{0,05}\text{Ga}_{0,05}\text{Ge}_{0,95}\text{S}_2$  дослідженням статичної намагніченості [267] підтверджено утворення таких кластерів. Згідно із цими дослідженнями розрахована кількість іонів ербію в кластері може становити  $1 - 1,5 \cdot 10^3$ .

При збудженні ФЛ випромінюванням з  $\lambda=980$  нм крім стоксової (максимум 1540 нм, рис. 4.2) зареєстровано антистоксові (ап-конверсійні) смуги ФЛ у видимому і близькому інфрачервоному спектральних діапазонах при кімнатній температурі (рис. 4.4, 4.5). Для всіх стекол люмінесценція представлена трьома смугами з максимумами 520, 657 і 855 нм, що відповідає випромінюючим переходам  $^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ ,  $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$  та  $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$  в іоні  $\text{Er}^{3+}$ , відповідно. Крім того, в зразку з вмістом 0,27 ат.% Er, у діапазоні

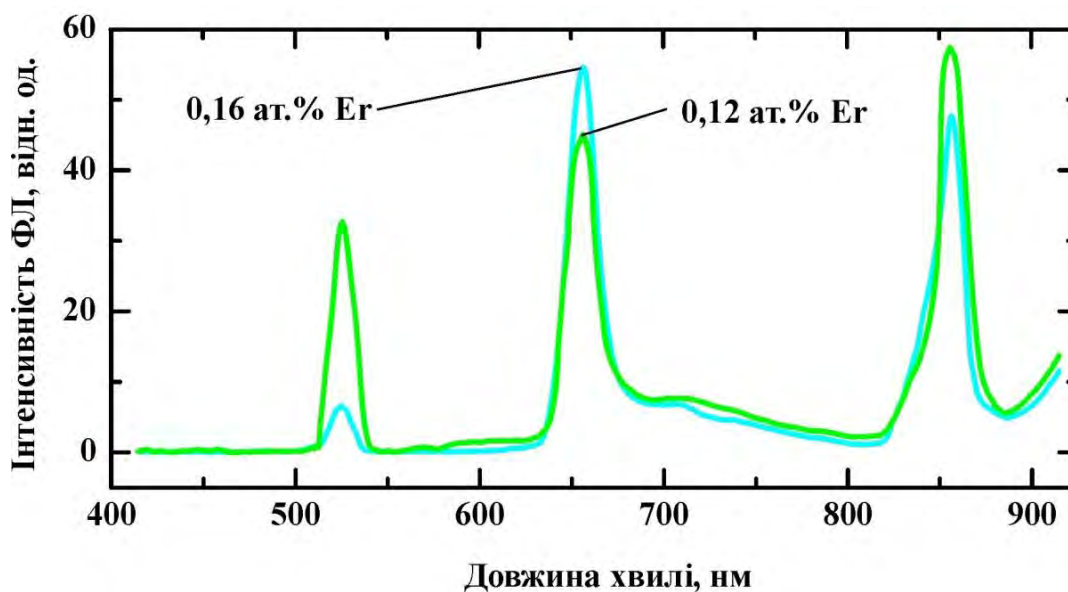


Рис. 4.4. Спектри ФЛ стекол  $\text{Er}_2\text{S}_3\text{-Ag}_{0,05}\text{Ga}_{0,05}\text{Ge}_{0,95}\text{S}_2$  (0,16; 0,12 ат. % Er).

695-810 нм зареєстрована широка смуга ФЛ з максимумом випромінювання 765 нм, яка не може бути інтерпретована єдиним випромінюючим переходом в іоні ербію.

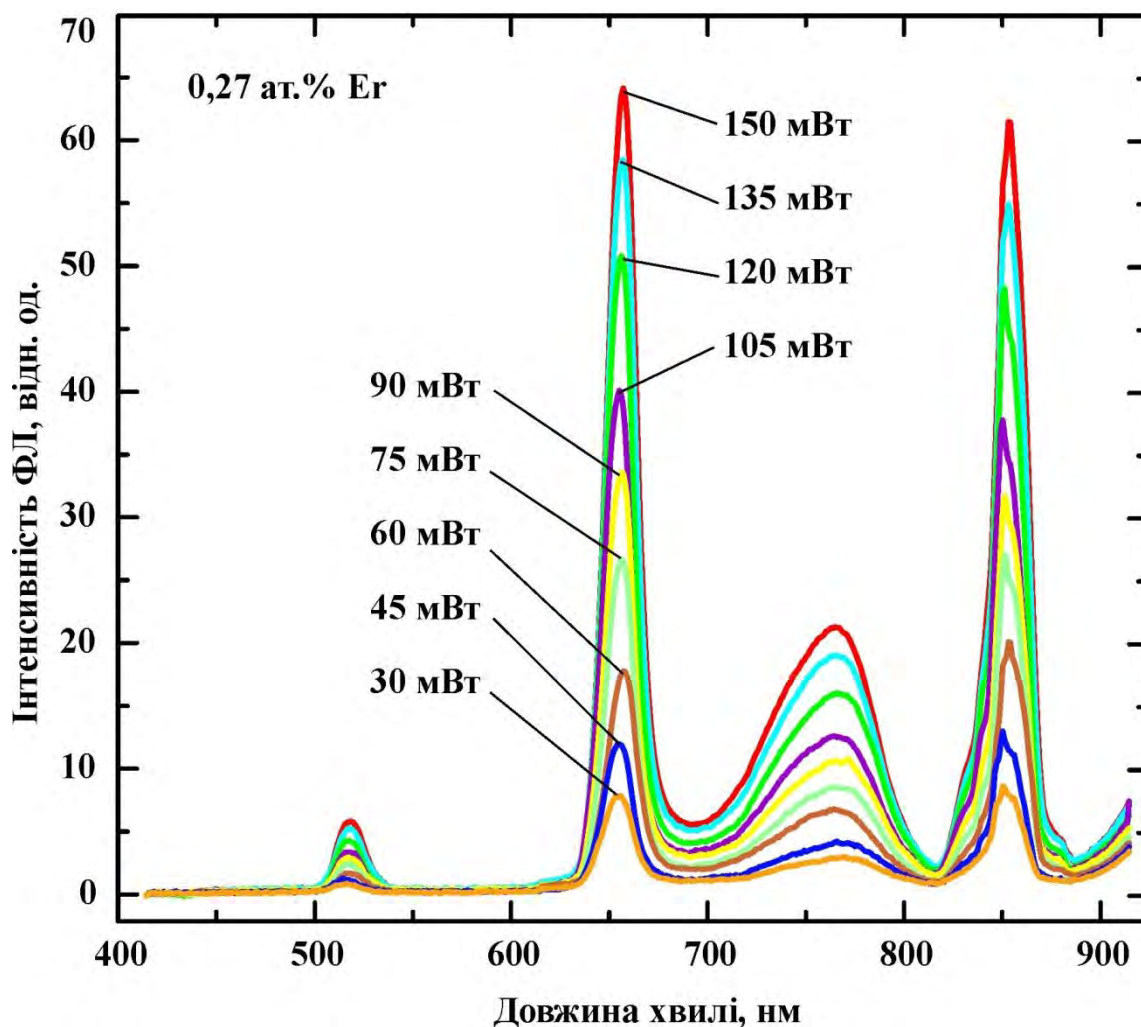


Рис. 4.5. Спектри ФЛ стекол  $\text{Er}_2\text{S}_3\text{-Ag}_{0,05}\text{Ga}_{0,05}\text{Ge}_{0,95}\text{S}_2$  за різних потужностей збуджуючого лазерного випромінювання (0,27 ат. % Er).

Інтенсивність смуг антистоксової ФЛ залежить від потужності збуджуючого лазерного випромінювання ( $I_{\text{IR}}$ ), що виражається формулою  $I_{\text{PL}} \propto I_{\text{IR}}^n$ , де  $n$  – число інфрачервоних фотонів, що припадає на один фотон ФЛ. Число  $n$  можна знайти за нахилом прямої в залежності  $\log(I_{\text{PL}})$  від  $\log(I_{\text{IR}})$ . На рис. 4.5 зображено спектральні залежності ФЛ для зразка 0,27 ат.% Er при різних потужностях лазерного збудження, які є також типовими для основних максимумів (520, 657 та 855 нм) в зразках із меншою



концентрацією ербію. На рис. 4.6 побудовано логарифмічну залежність інтенсивностей ФЛ від потужності збудження [102]:  $\log(I_{PL})$  від  $\log(P_{IR})$ .

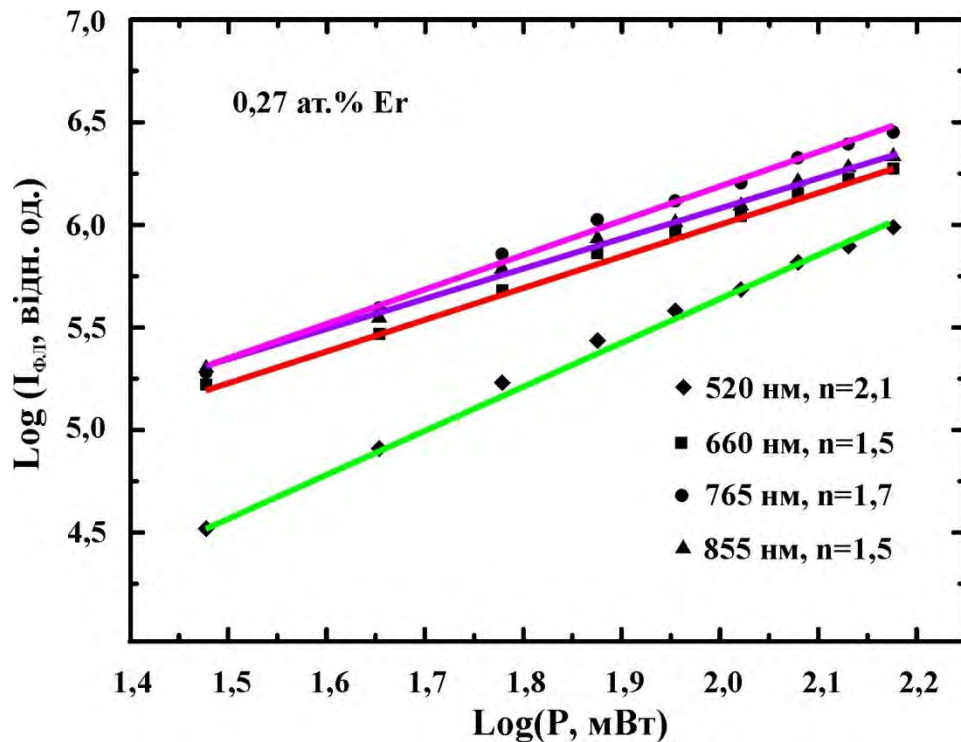
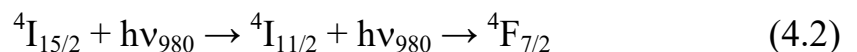


Рис. 4.6. Залежність інтенсивності люмінесценції від потужності збуджуючого лазерного випромінювання для скла із 0,27 ат.% Er.

Дослідження показують, що необхідно два фотони із довжиною хвилі 980 нм для випромінювання одного фотона  $I_{PL}$ . На рис. 4.7 зображено діаграму енергетичних рівнів в іонах ербію при збудженні квантами світла  $h\nu_{980}$ . Отже, при поглинанні одного фотона  $h\nu_{980}$  іоном ербію, що знаходиться в основному стані, відбувається його перехід в збуджений стан  $^4I_{11/2}$ . Такий перехід може також відбуватися через енергетичний трансфер (ЕТ) від сусіднього збудженого іона ербію.

Як бачимо з діаграми (рис. 4.7), збуджений стан  $^4F_{7/2}$  може реалізуватися шляхом послідовного поглинання двох фотонів  $h\nu_{980}$ , а також завдяки передачі енергії іону  $Er^{3+}$  в стані  $^4I_{11/2}$  від іншого сусіднього збудженого іона  $Er^{3+}$  [268]:



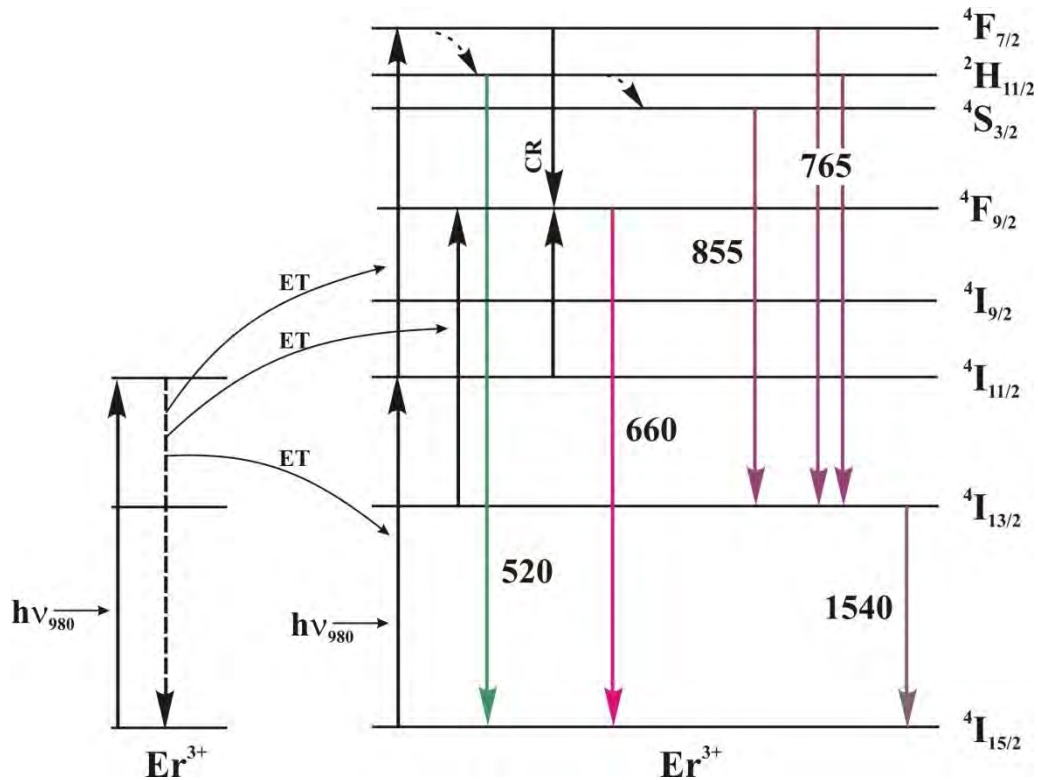
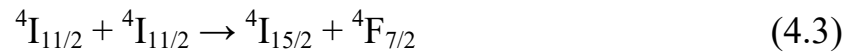


Рис. 4.7. Діаграма енергетичних рівнів в іонах ербію та випромінювальних переходів при збудженні випромінюванням з  $\lambda=980$  нм.

Збуджені стани  ${}^2H_{11/2}$  і  ${}^4S_{3/2}$  виникають шляхом безвипромінювальної релаксації зі стану  ${}^4F_{7/2}$ , внаслідок невеликої енергетичної відстані між ними. Безвипромінювальна релаксація іонів  $\text{Er}^{3+}$  зі стану  ${}^4S_{3/2}$  в  ${}^4F_{9/2}$  малоімовірна внаслідок великої енергетичної відстані між ними (близько  $3000 \text{ cm}^{-1}$ ) і малої енергії фононів. Згідно із дослідженням КРС спектроскопії для цих стекл енергія фононів становить близько  $300\text{-}400 \text{ cm}^{-1}$  [102]. Отже, стан  ${}^4F_{9/2}$  може виникнути через поглинання фотона  $h\nu_{980}$  (перехід  ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4F_{9/2}$ ) або через ЕТ від сусіднього збудженого іона ербію. Крім того, реалізація стану  ${}^4F_{9/2}$  може відбуватись з допомогою кросрелаксації (CR):



Такий механізм виникнення збудженого стану  ${}^4F_{9/2}$  пояснює зменшення інтенсивності «зеленої» (520 нм) і підсилення «червоної» смуги ФЛ при

збільшенні вмісту іонів  $\text{Er}^{3+}$ , коли зменшується відстань між ними і покращуються умови для ЕТ.

Зростання інтенсивності ФЛ в халькогенідних стеклах може відбуватись завдяки збільшенню вмісту ербію та зміни складу склоутворюючої матриці [268-270]. Зауважимо, що збільшення вмісту ербію в склі може приводити до концентраційного гасіння ФЛ [271], а також до кристалізації матриці. Отже, для підвищення ефективності ФЛ необхідно підібрати оптимальний склад склоутворюючої матриці та ввести в її склад максимальну концентрацію ербію, яка не спричинить гасіння ФЛ і кристалізацію скла. Вибір компонентів склоутворюючої матриці слід проводити враховуючи їх склоутворюючу здатність, можливість для введення більшої кількості РЗМ, а також зберігаючи широке вікно прозорості у видимому та ІЧ діапазонах при введенні домішок.

#### **4.2. Стоксівська фотолюмінесценція стекол $\text{Er}_2\text{S}_3\text{-Ag}_{0,05}\text{Ga}_{0,05}\text{Ge}_{0,95}\text{S}_2$**

В останнє десятиліття значний інтерес науковців приділяється дослідженню оптичних властивостей напівпровідників, легованих РЗМ. Це пов'язано із зростаючими потребами промисловості в оптоелектронних приладах, які працюють в спектральному діапазоні сумісному з роботою телекомунікаційних пристроїв. Серед РЗМ найбільше застосовують ербій, внаслідок існування в його спектрі інтенсивної емісійної смуги поблизу 1,5 мкм і низьких енергетичних втрат в оптоволокні для цієї довжини хвилі. Крім того, ербійлеговані кристалічні та аморфні матеріали можуть застосовуватись як активні середовища в лазерній техніці [272], дисплеях [273], оптичних підсилювачах [274], фотонних пристроях [275], перетворювачах світла [197], безконтактних сенсорах температури [252; 276; 277] та в пристроях, які працюють в умовах  $\gamma$ -опромінення [149; 267; 278]. Для застосування халькогенідних стекол, які леговані ербієм, в сучасних оптоелектронних приладах необхідно з'ясувати механізм випромінювання,

що дозволить виявити шляхи підвищення ефективності цих люмінесцентних матеріалів.

На рис. 4.8 (а, б) наведено експериментальні спектри ФЛ стекел  $\text{Er}_2\text{S}_3\text{--Ag}_{0,05}\text{Ga}_{0,05}\text{Ge}_{0,95}\text{S}_2$  з 0,12 та 0,27 ат.% Er, отримані за кімнатної температури

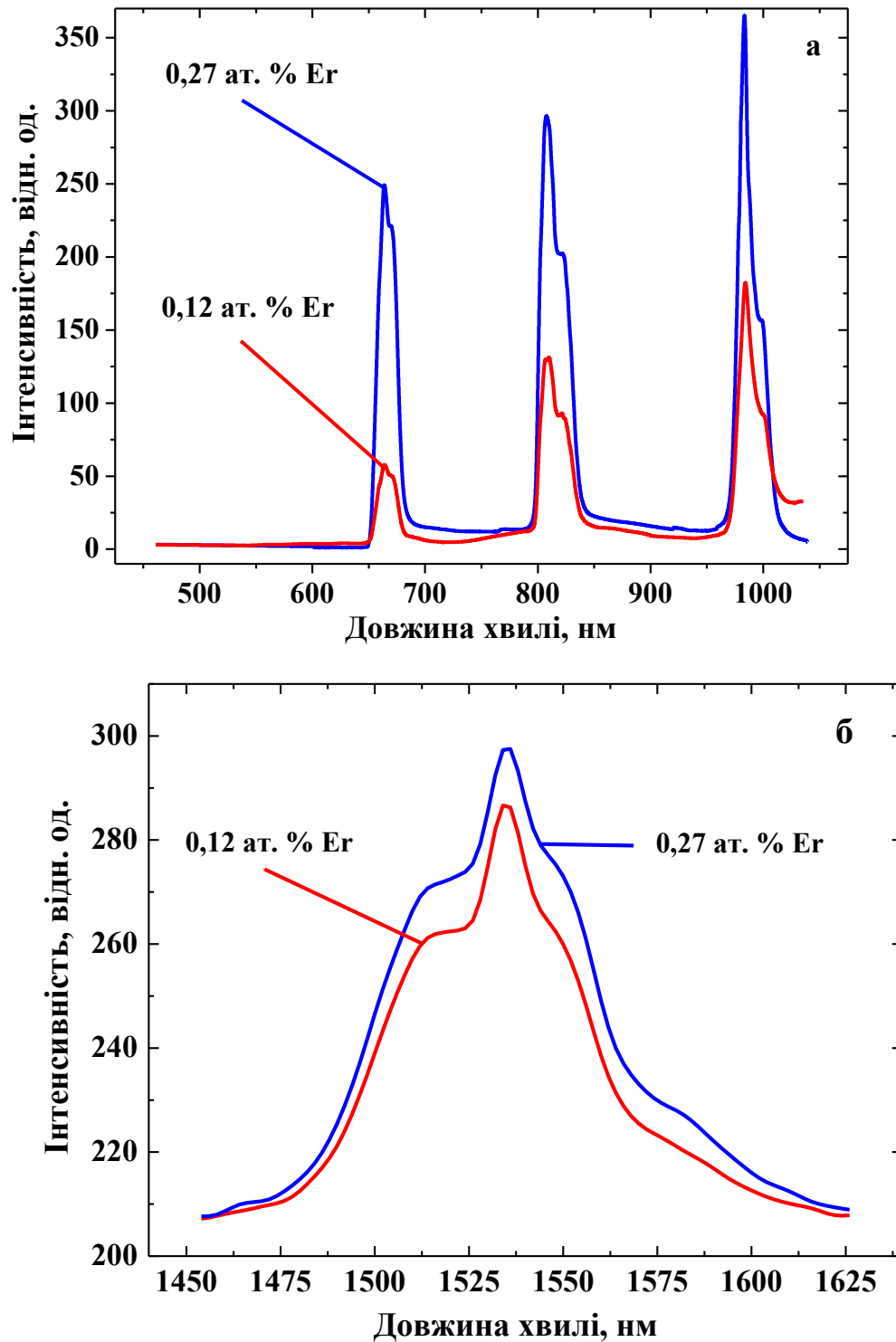
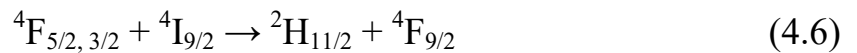


Рис. 4.8. Спектри ФЛ стекел  $\text{Er}_2\text{S}_3\text{--Ag}_{0,05}\text{Ga}_{0,05}\text{Ge}_{0,95}\text{S}_2$  в діапазонах 450–1100 нм – (а) та 1450–1625 нм – (б).

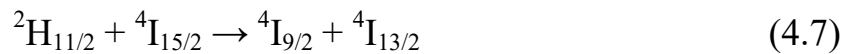
при збудженні лазером із довжиною хвилі 457 нм. Зареєстровано чотири смуги випромінювання у видимому та близькому інфрачервоному спектральних діапазонах із максимумами 660, 805, 980 та смуга при 1540 нм. Механізм випромінювання добре ілюструє діаграма енергетичних переходів в іонах  $\text{Er}^{3+}$  (рис. 4.9). При збудженні ФЛ випромінюванням із довжиною хвилі 457 нм відбувається перехід іонів ербію із основного в збуджений стан  $^4\text{F}_{5/2, 3/2}$ . Внаслідок кросрелаксації CR1 утворюється збуджений стан  $^4\text{F}_{7/2}$ , завдяки якому виникає потужна смуга ФЛ із максимумом 980 нм:



Крім того, реалізація збуджених станів  $^2\text{H}_{11/2}$  та  $^4\text{F}_{9/2}$  відбувається внаслідок кросрелаксації CR2, завдяки чому виникає випромінювання із максимумами 805 та 660 нм:



Висока інтенсивність інфрачервоної ФЛ із максимумом 1540 нм пов'язана з тим, що стан  $^4\text{I}_{13/2}$  утворюється внаслідок випромінюючого переходу  $^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$  (максимум 805 нм), а також завдяки кросрелаксації CR3:



Зауважимо, що при збільшенні в склі вмісту ербію найменше зростає

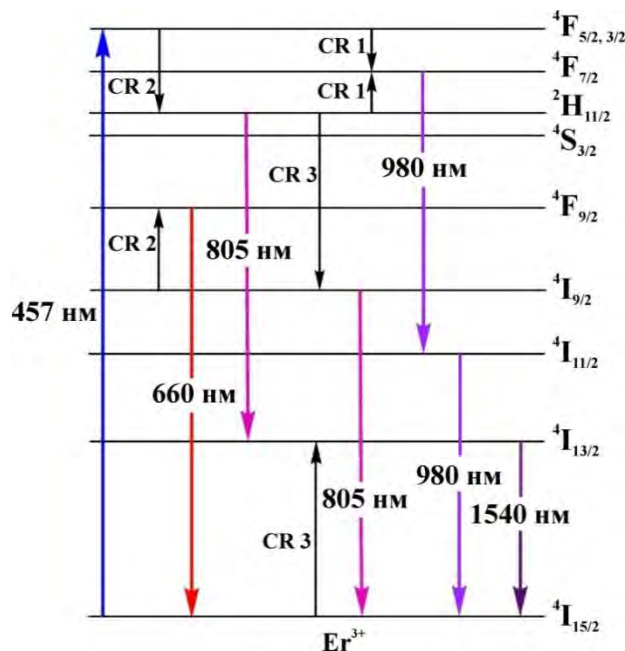


Рис. 4.9. Діаграма енергетичних рівнів в  $\text{Er}^{3+}$  іонах та випромінювальних переходів при збудженні випромінюванням з  $\lambda=457$  нм.

інтенсивність смуги 1540 нм, для якої відношення інтегральних інтенсивностей становить  $I_{0,27/0,12}=1,03$ . В той час, для інших смуг: 980 нм –  $I_{0,27/0,12}=1,68$ , 805 нм –  $I_{0,27/0,12}=2,15$ , 660 нм –  $I_{0,27/0,12}=4,12$ . Розрахунки показують, що при збільшенні вмісту ербію значно зростає ефективність ФЛ видимого спектрального діапазону і менше інфрачервоного. Вважаємо, що це пов'язано з тим, що смуга ФЛ із максимумом 660 нм появляється лише завдяки CR2, а ФЛ із 1540 нм виникає через збуджений стан  $^4I_{13/2}$ , який може реалізуватись декількома шляхами (рис. 4.9) з участю процесів кросрелаксації (CR2, CR3) та випромінюючому переходу – ФЛ із максимумом 805 нм.

Із літературних джерел відомо, що інтенсивне ФЛ випромінювання в стеклах, що леговані ербієм, виникає при збудженні випромінюванням з довжиною хвилі, яка відповідає резонансним переходам в іонах  $Er^{3+}$ . В стеклах  $Er_2S_3-Ag_{0,05}Ga_{0,05}Ge_{0,95}S_2$  досліджено спектри ФЛ в діапазоні 600-2000 нм за кімнатної температури при їх збудженні випромінюванням з довжиною хвилі 800 нм (рис. 4.10 та 4.11), що відповідає резонансним переходам  $^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$ ,  $^4I_{13/2} \rightarrow ^2H_{11/2}$  в іонах ербію. Зареєстровано лише дві смуги в близькій інфрачервоній ділянці спектру із максимумами близько 980 та 1540 нм. Таким чином, можна зробити висновок, що інтенсивність та кількість смуг ФЛ істотно залежить від довжини хвилі збуджуючого випромінювання та механізму реалізації збуджених станів іонів  $Er^{3+}$ .

Для застосування цих матеріалів в телекомунікаційних пристроях важливо встановити ефективність випромінювання смуги на довжині хвилі 1540 нм. Для цього використовують параметр ефективної ширини смуги випромінювання ( $\Delta\lambda_{\text{ef}}$ ), що обчислюється за формулою (4.1) [279]. Розраховані значення  $\Delta\lambda_{\text{ef}}$  для стекол становлять 66 і 63 нм для зразків із 0,27 та 0,12 ат.% Er, відповідно. Як бачимо, при збільшенні вмісту ербію зростає не тільки інтенсивність ФЛ, але ефективна ширина смуги випромінювання. Крім того, значення  $\Delta\lambda_{\text{ef}}$  при збудженні випромінюванням

з  $\lambda=800$  нм для цих стекол вищі ніж при збудженні випромінюванням з довжиною хвилі 980 нм [280].

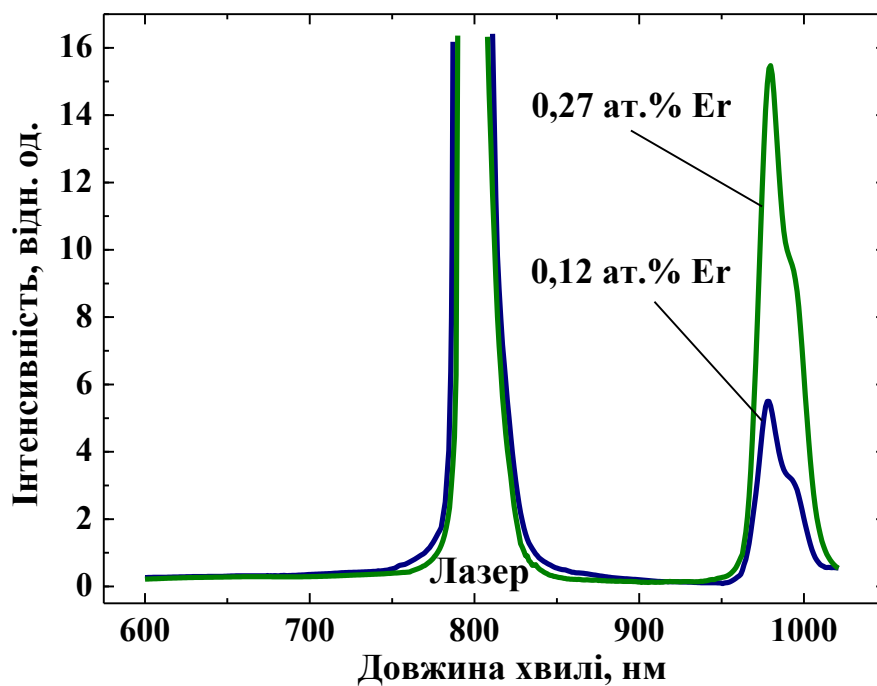


Рис. 4.10. Спектри ФЛ стекол при збудженні випромінюванням з довжиною хвилі 800 нм (діапазон – 600-1050 нм).

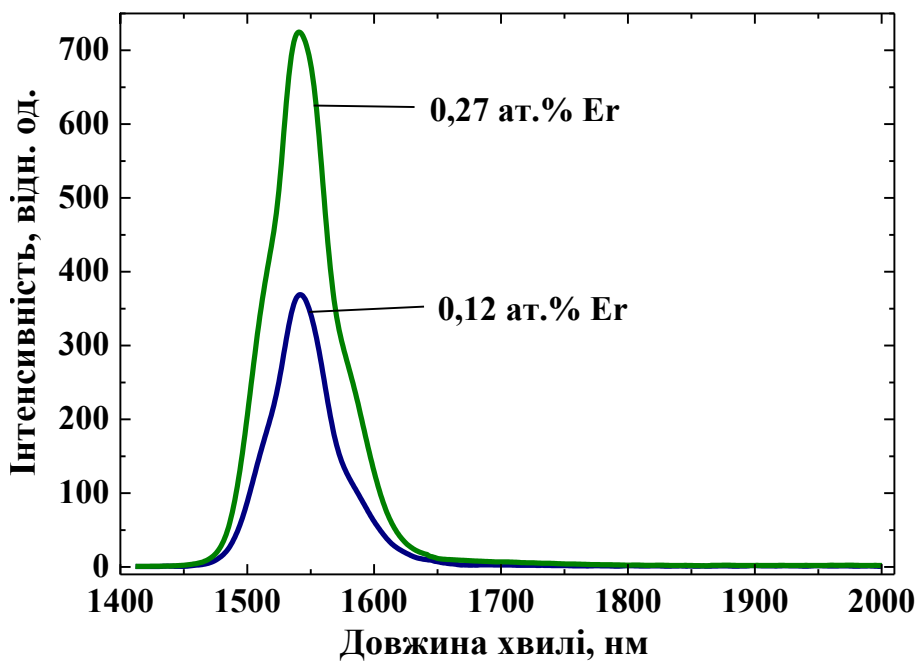


Рис. 4.11. Спектри ФЛ стекол при збудженні випромінюванням з довжиною хвилі 800 нм (діапазон – 1400-2000 нм).

В нашій роботі [102] при збудженні цих зразків випромінюванням з довжиною хвилі 980 нм у видимому діапазоні було зареєстровано «зелену» (520 нм) і «червону» (660 нм) смуги ФЛ. Проте при збудженні випромінюванням з довжиною хвилі 800 нм у видимому спектральному діапазоні такі смуги в спектрі ФЛ не проявлялись. Це пов'язано з тим, що антистоксова ФЛ (при збудженні 980 нм) пов'язана із поглинанням двох фотонів іонами  $\text{Er}^{3+}$ , які переходять з основного  $^4\text{I}_{15/2}$  в збуджений стан  $^4\text{F}_{7/2}$  ( $^4\text{I}_{15/2} + h\nu_{980} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2} + h\nu_{980} \rightarrow ^4\text{F}_{7/2}$ ) із подальшою безвипромінювальною релаксацією в стан  $^2\text{H}_{11/2}$ . Оскільки збудження при 800 нм має вищу енергію (порівняно з 980 нм), тому після поглинання двох фотонів іон ербію може перейти в збуджений стан  $^2\text{H}_{9/2}$  ( $^4\text{I}_{15/2} + h\nu_{800} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2} + h\nu_{800} \rightarrow ^2\text{H}_{9/2}$ ), який знаходиться вище краю оптичного поглинання (рис. 3.10) у зоні провідності.

Механізм випромінювання в цих стеклах можемо з'ясувати на основі діаграми енергетичних рівнів у  $\text{Er}^{3+}$  іонах (рис. 4.12). Іони ербію в стані  $^4\text{I}_{13/2}$

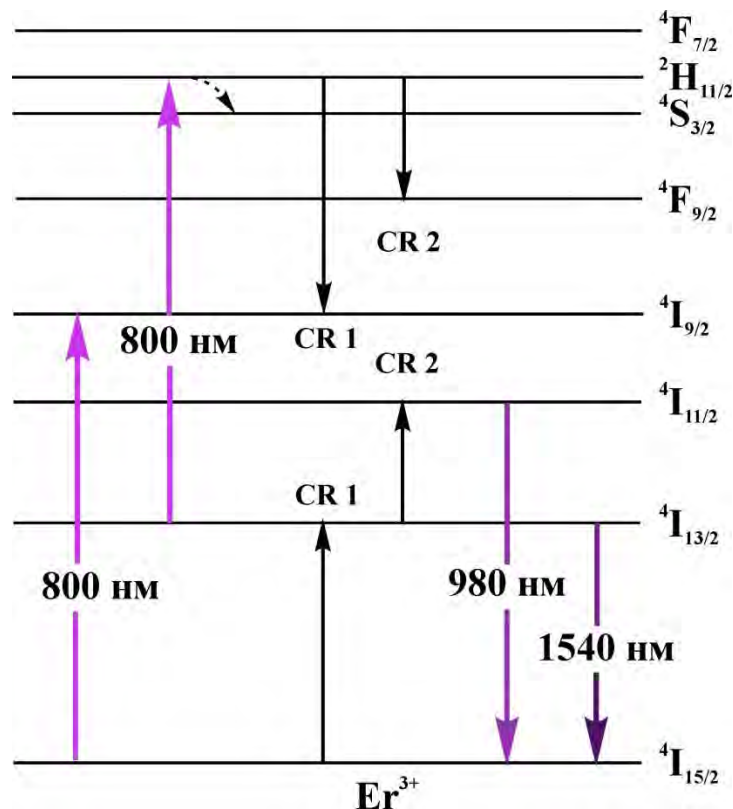
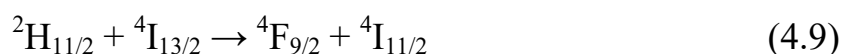
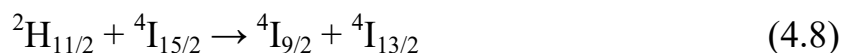


Рис. 4.12. Діаграма енергетичних рівнів в  $\text{Er}^{3+}$  іонах при збудженні випромінюванням з довжиною хвилі 800 нм.



внаслідок поглинання фотонів із довжиною хвилі 800 нм або енергетичного трансферу (ЕТ) від сусідніх іонів, які знаходяться в стані  $^4I_{9/2}$ , переходять у стан  $^2H_{11/2}$ . Після безвипромінювальної релаксації іони ербію можуть перейти в стан  $^4S_{3/2}$ . Проте в нижчі енергетичні стани безвипромінювально іони ербію перейти не можуть, внаслідок великої енергетичної відстані між ними та низької енергії фононів (близько 300 – 400  $\text{см}^{-1}$  [102]). Збуджені стани  $^4I_{11/2}$  та  $^4I_{13/2}$ , завдяки яким виникають смуги ФЛ із максимумами 980 і 1540 нм, реалізуються внаслідок кросрелаксації CR1 та CR2 (Рис. 4.12):



Отже, в механізмі випромінювання стекол  $\text{Er}_2\text{S}_3\text{-Ag}_{0,05}\text{Ga}_{0,05}\text{Ge}_{0,95}\text{S}_2$  важливу роль відіграють процеси CR, які відбуваються між сусідніми  $\text{Er}^{3+}$  іонами. Такі процеси обміну енергією характерні для сусідніх іонів ербію, які об'єднані в кластери [239]. Методами ЕПР та статичної намагніченості [9] встановлено, що стеклах  $\text{Er}_2\text{S}_3\text{-Ag}_{0,05}\text{Ga}_{0,05}\text{Ge}_{0,95}\text{S}_2$  деяка частина іонів ербію рівномірно розподілені в склоутворюючій матриці, а інша бере участь у формуванні кластерів, в склад яких входить близько  $10^3$  іонів ербію.

#### 4.3. Генерація другої та третьої гармонік в стеклах $\text{Er}_2\text{S}_3\text{-Ag}_{0,05}\text{Ga}_{0,05}\text{Ge}_{0,95}\text{S}_2$

Серед нелінійно-оптичних явищ найбільш поширеними є генерація другої (ГДГ) та третьої (ГТГ) гармонік. Інтенсивність ГДГ та ГТГ, як функція від фундаментального імпульсного лазерного випромінювання Nd: YAG була досліджена методом, описаним в роботі [281]. На рис. 4.13 представлено схему установки для вимірювання ефективності ГДГ та ГТГ з використанням фундаментального лазерного променя.

Під час вимірювань ГДГ фундаментальний промінь наносекундного лазера Nd: YAG був розбитий на два пучки, кут падіння яких змінюються від 18 до 22 градуси. Генератор імпульсів Nd: YAG (тривалістю 10 нс) характеризується частотою 10 Гц, діаметр пучка променя становив близько

2 мм. Потужність лазерного променя змінювали за допомогою обертового поляризатора Глана. Цей режим застосовувався лише для вимірювань ГДГ із фотоіндукованою обробкою, що тривала до 3 хв. Вимірювання ГДГ проводили безпосередньо (через кілька мікросекунд) після освітлення.

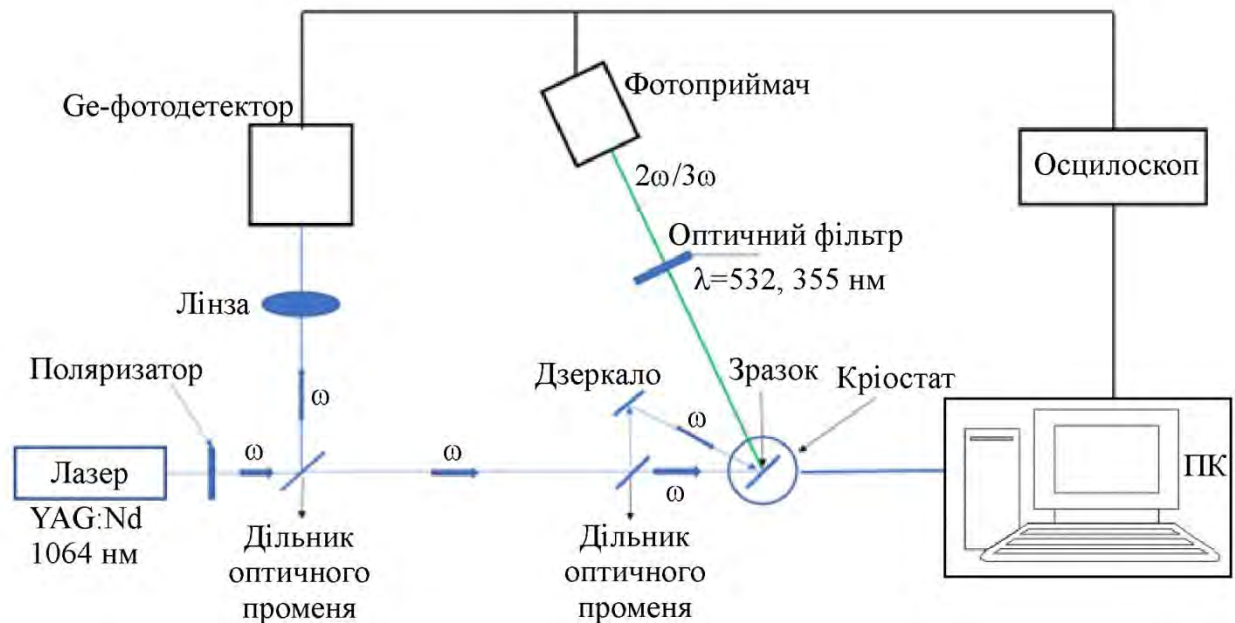


Рис. 4.13. Схема установки для визначення ефективності ГДГ та ГТГ з різною густиною потужності енергії фундаментального наносекундного лазера із довжиною хвилі 1064 нм.

Інтенсивність фотоіндукованої другої і третьої гармонік (рис. 4.14, 4.15) вимірювалися за геометрією «на відбивання». Дослідження повторювали в різних точках склоподібних сплавів для мінімізації впливу можливих локальних неоднорідностей та якості поверхні. Зразки досліджувалися послідовними вимірюваннями фотоіндукованої ГДГ та ГТГ [282]. Для порівняння, використано добре вивчені оксидні стекла, що містять свинець [283, 284]. Кут падіння променя постійно змінювався в діапазоні 18-21 градусів для досягнення найвищих значень інтенсивності ГДГ та ГТГ. Всі зразки разом із еталонним (ВВО: 10% Nd кристал) розташовувалися між запірними інтерференційними фільтрами (при 532 нм і 335 нм для генерації другої і третьої гармонік, відповідно). Фотопомножувачі були з'єднані з

комп'ютером через осцилоскоп «Tektronix» з частотою вибірки 1 ГГц. Типові залежності ГДГ та ГТГ від статистично усереднених сигналів представлені на рис. 4.14 та 4.15.

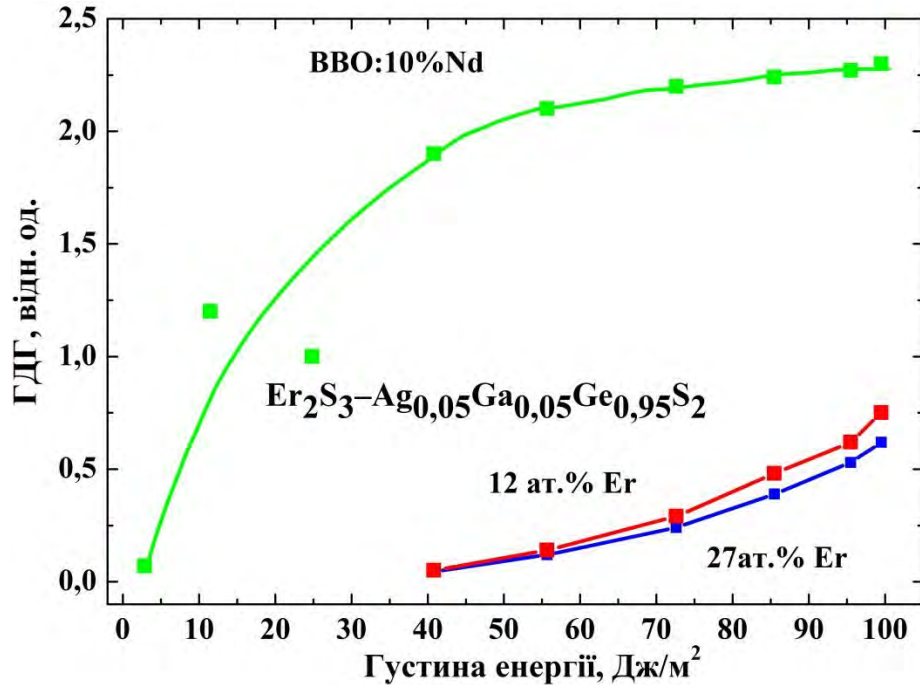


Рис. 4.14. Залежність ГДГ від густини потужності фотоіндукованого опромінення для стекол  $\text{Er}_2\text{S}_3\text{-Ag}_{0,05}\text{Ga}_{0,05}\text{Ge}_{0,95}\text{S}_2$ .

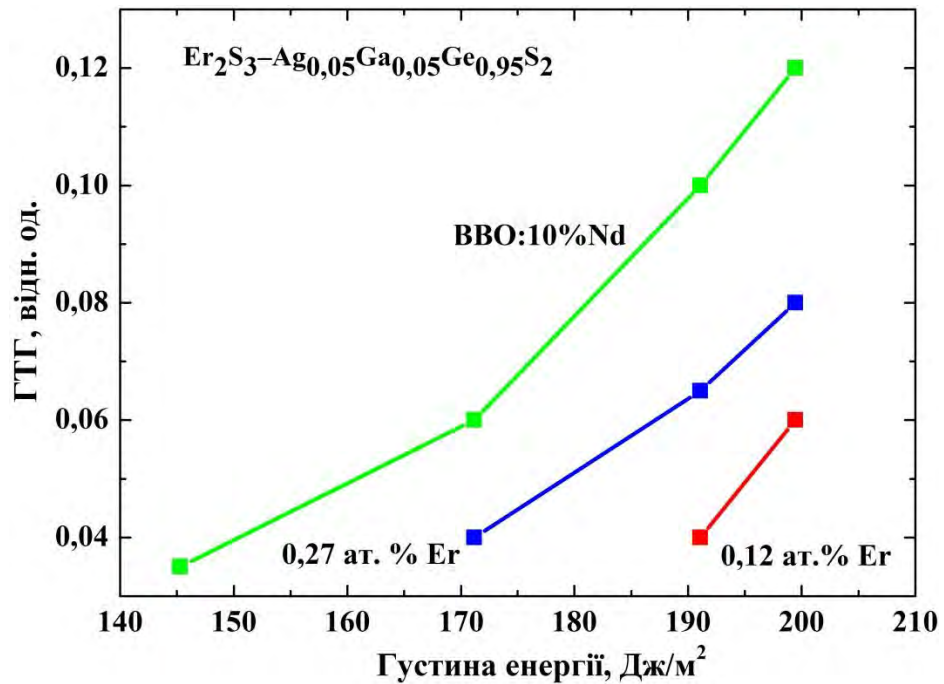


Рис. 4.15. Залежність ГТГ від густини потужності фотоіндукованого опромінення для стекол  $\text{Er}_2\text{S}_3\text{-Ag}_{0,05}\text{Ga}_{0,05}\text{Ge}_{0,95}\text{S}_2$ .

На рис. 4.14 видно, що інтенсивність ГДГ при максимальній потужності фотоіндукованого опромінення становить близько 30% для стекол  $\text{Er}_2\text{S}_3\text{--Ag}_{0,05}\text{Ga}_{0,05}\text{Ge}_{0,95}\text{S}_2$  по відношенню до кристалів  $\text{BiBO:Nd}$ , а ефективність ГДГ зменшується при зростанні вмісту ербію. Такий результат опонує залежності ГТГ, де спостерігається зростання сигналу ГТГ при збільшенні вмісту ербію (рис. 4.15).

Отже, проведені дослідження нелінійно-оптичних властивостей вказують на зворотну залежність фотоіндукованих інтенсивностей ГТГ та ГДГ від вмісту ербію. Крім того, зауважимо високу ефективність генерації ГДГ, яка є порівняною з нелінійно-оптичними властивостями відомого кристалу  $\text{BiBO:Nd}$ .

#### **4.4. Особливості спектрів фотолюмінесценції стекол $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{--La}_2\text{S}_3$ легованих ербієм у видимому та ближньому інфрачервоному діапазонах**

Протягом багатьох років халькогенідні стекла досліджувались завдяки притаманним їм властивостям, які дозволяють їх застосовувати в ролі оптичних вікон, що є стійкими до вологи та агресивних середовищ, активних та пасивних середовищ в лазерній техніці та оптичному волокні і т.п. Крім того, халькогенідні стекла леговані іонами РЗМ знайшли широке застосування в оптоелектронних пристроях, що трансформують, підсилюють і генерують світло. Найбільше перспективними серед них можна вважати халькогеніди на основі галію та лантану, яким притаманні вищезгадані властивості, а також технологічна простота, не висока вартість, термічна стійкість та безпечність (нетоксичність) в експлуатації.

Перші дослідження щодо синтезу стекол та окреслення області склоутворення системи  $\text{Ga-La-S}$  проводили А. М. Луаре-Лозак та інші [125, 285]. Вони вивчали фазову діаграму, вказали оптимальні умови для склування та окреслили склад досліджуваних зразків.

В цьому дисертаційному дослідженні було синтезовано стекла  $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{--La}_2\text{S}_3\text{--Er}_2\text{S}_3$ , в склад яких було введено 30, 35 та 40 мол. %  $\text{La}_2\text{S}_3$  та леговано

домішкою 0, 1 або 3 мол. %  $\text{Er}_2\text{S}_3$ . Компонентний склад та номер кожного зразка подано в таблиці 4.1.

Таблиця 4.1

Компонентний склад стекол системи  $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{--La}_2\text{S}_3\text{--Er}_2\text{S}_3$

Mol. %	Зразок №								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
$\text{Ga}_2\text{S}_3$	70	69	67	65	64	62	60	59	57
$\text{La}_2\text{S}_3$	30	30	30	35	35	35	40	40	40
$\text{Er}_2\text{S}_3$	0	1	3	0	1	3	0	1	3

Технологію синтезу стекол подано в розділі 2 («Технологія отримання та структура халькогенідних напівпровідників»), а спектри оптичного поглинання досліджено в розділі 3 («Вплив домішок на спектри оптичного поглинання та комбінаційного розсіювання стекол і монокристалів»).

В зразках, що леговані ербієм досліджено спектри ФЛ в діапазоні 480-1700 нм (рис. 4.16, 4.17). Основні інтенсивні максимуми 550, 855, 985, 1100

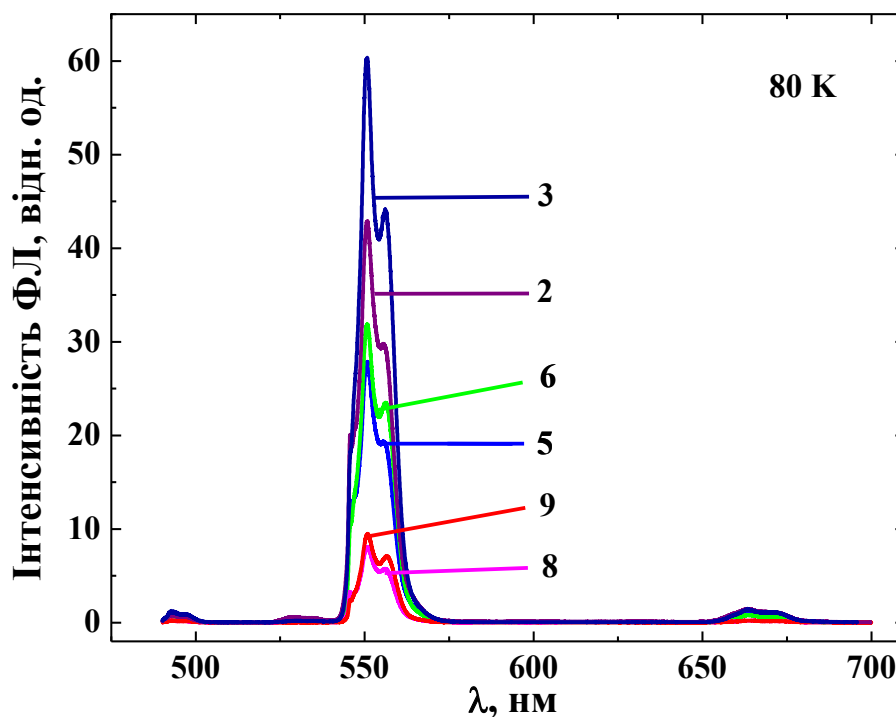


Рис. 4.16. Спектри ФЛ стекол  $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{--La}_2\text{S}_3\text{--Er}_2\text{S}_3$  при 80К (видимий діапазон).

Цифрами вказано номери зразків відповідно до таблиці 4.1.

та 1540 нм відповідають внутріщентровим переходам  $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ ,  $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$ ,  $^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ ,  $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$ ,  $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  в іонах  $Er^{3+}$ . Крім того, існують смуги з меншою інтенсивністю 492, 660, 810, 1245 нм, в іонах ербію, вони відповідають переходам:  $^4F_{7/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ ,  $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ ,  $^4I_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ ,  $^4F_{7/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$ .

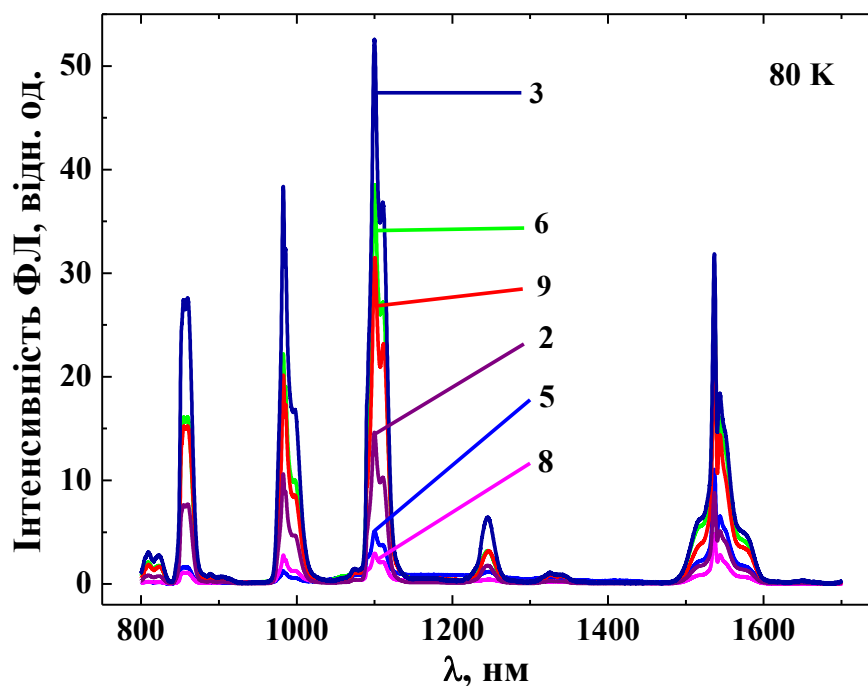


Рис. 4.17. Спектри ФЛ стекол  $Ga_2S_3-La_2S_3-Er_2S_3$  при 80К (інфрачервоний діапазон). Цифрами вказано номери зразків відповідно до таблиці 4.1.

Із спектрів видно, що при сталій долі в стеклах  $La_2S_3$  і збільшенні в них вмісту  $Er_2S_3$  інтенсивність ФЛ зростає як у видимому, так і в інфрачервоному діапазонах. Загалом, найкращим середовищем для люмінесцентного випромінювання є склоутворююча матриця з компонентним складом 30 мол. %  $La_2S_3$ –67 мол. %  $Ga_2S_3$ , в яку введено 3 мол. %  $Er_2S_3$  (найінтенсивніша ФЛ) при подальшому збільшенні  $La_2S_3$  інтенсивність ФЛ зменшується. Подібний ефект спостерігала З. Іванова в роботі [270] для стекол системи  $GeS_2-Ga_2S_3$ , пов'язуючи це зі збільшенням кількості металічних гомеополарних зв'язків. У досліджених склоподібних сплавах, ймовірно, зростання вмісту  $La_2S_3$  приводить до збільшення кількості зв'язків типу La-La.

Крім того, при зміні компонентного складу перерозподіляється інтенсивність випромінювання між ФЛ максимумами. Обчислено інтегральну інтенсивність ФЛ для кожної смуги випромінювання і подано її у відсотковому відношенні (таблиця 4.2).

Таблиця 4.2

## Інтегральна інтенсивність смуг ФЛ

Зразок №	Інтегральна інтенсивність, подана у %								
	Максимуми видимого діапазону, ( $\pm 1,5$ ) нм			Максимуми інфрачервоного діапазону, ( $\pm 1,5$ ) нм					
	492	550	660	810	855	985	1100	1245	1540
<b>2</b>	0,4	32,3	1,8	1,5	9,6	13,7	21,5	2,9	16,3
<b>3</b>	0,3	15,8	0,6	1,9	12,2	17,4	27,4	3,6	20,8
<b>5</b>	0,4	35,1	1,8	0,6	3,5	3,5	15,6	4,7	34,8
<b>6</b>	0,2	12,5	0,4	11,4	1,9	15,3	29,2	2,8	26,3
<b>8</b>	0,4	22,3	1	1,5	5,4	15,4	18,7	3,8	31,5
<b>9</b>	0,1	5	0,2	2,2	12,9	17,1	31,5	3,5	27,5

У видимому діапазоні домінує смуга з максимумом при 550 нм. Відсотковий вміст інтенсивності для цієї смуги ФЛ по відношенню до сумарної інтенсивності всіх смуг є високим для зразків № 2, 5, 8 із малим (1 моль%  $\text{Er}_2\text{S}_3$ ) вмістом ербію і значно зменшується у зразках (№ 3, 6, 9) із 3 моль%  $\text{Er}_2\text{S}_3$ . Зміна відсоткового вмісту інтенсивності цієї смуги суттєво впливає на інші піки ФЛ. Найбільше зростання відсоткового вмісту інтенсивності ФЛ при збільшенні вмісту ербію відбувається для смуги з максимумом 1100 нм, водночас в зразках із 35-40 мол. %  $\text{La}_2\text{S}_3$  смуга з максимумом 1540 нм проявляє тенденцію до зниження відсоткового вмісту.

При менших значеннях  $\text{La}_2\text{S}_3$  (зразки № 2 та 3) збільшення  $\text{Er}_2\text{S}_3$  приводить до зменшення відсоткового вмісту всіх ФЛ смуг у видимому спектральному діапазоні та зростання внеску ІЧ смуг (таблиця 4.2). Очевидно, що такі зміни в спектрах ФЛ пов'язані із шляхами реалізації збуджених станів в іонах  $\text{Er}^{3+}$ .

Шляхи реалізації станів в іонах ербію конкурують один з одним, тому при зміні компонентного складу може відбуватись перерозподіл інтенсивності ФЛ. На рис. 4.18 зображено схему енергетичних рівнів в іонах ербію, яка дозволяє зрозуміти механізм випромінювання і перерозподілу інтенсивності ФЛ в стеклах системи  $\text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{La}_2\text{S}_3 - \text{Er}_2\text{S}_3$ . (жирні лінії на рисунку відповідають більш інтенсивним смугам ФЛ).

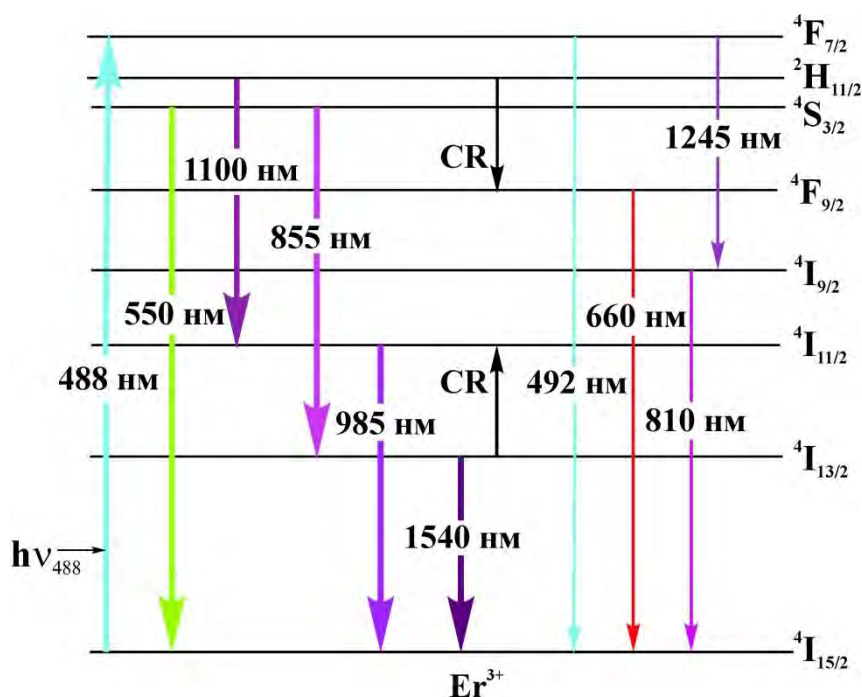
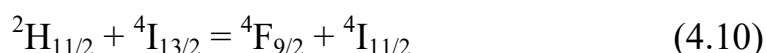


Рис. 4.18. Діаграма енергетичних рівнів в іоні  $\text{Er}^{3+}$  та випромінювальних переходів при збудженні іонів ербію випромінюванням з  $\lambda=488$  нм.

При збудженні лазером з довжиною хвилі 488 нм іони ербію переходять із основного у збуджений стан  $^4\text{F}_{7/2}$ . Основна частина іонів ербію безвипромінювально релаксує в стан  $^2\text{H}_{11/2}$  і  $^4\text{S}_{3/2}$ , внаслідок чого відбувається потужне випромінювання в «зеленому» (550 нм) та інфрачервоному (855 і 1100 нм) ділянках спектру. Зауважимо, що дуже низька інтенсивність ФЛ із



довжинами хвиль 492 і 1245 нм. свідчить, що незначна частина іонів ербію здійснюють переходи  $^4F_{7/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  і  $^4F_{7/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$ , відповідно. Як видно із рис. 4.17 випромінюючий перехід  $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  із максимумом 550 нм конкурує із  $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$ , що відповідає випромінюванню із максимумом 1100 нм. Тому зростання відсоткового вмісту ФЛ при 1100 нм (згідно із таблиці 4.2) супроводжується значним зниженням внеску ФЛ при 550 нм. Крім того, внаслідок кросрелаксаційного процесу CR (4.10) реалізується збуджений стан  $^4F_{9/2}$ , внаслідок чого виникає ФЛ із максимумом 660 нм:



Для стекол системи  $Ga_2S_3 - La_2S_3 - Er_2S_3$  досліджено спектри ФЛ при кімнатній температурі (рис. 4.19 та 4.20). У видимому діапазоні значно зросла інтенсивність смуги при 660 нм і незначно підвищилась інтенсивність ФЛ при 530 нм (перехід  $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ ). Крім того, в інфрачервоному спектральному діапазоні значно зменшилась інтенсивність смуг із максимумами 1100 нм і 855 нм, а також зареєстровано малоінтенсивну смугу випромінювання при 1050 нм. Очевидно, що зміна інтенсивності смуг ФЛ

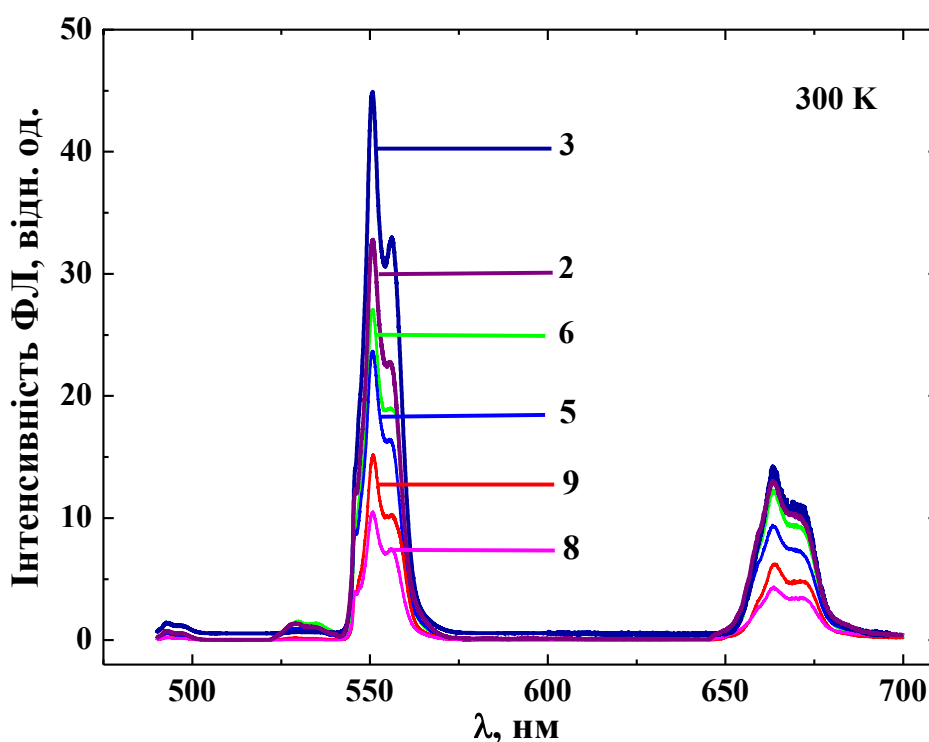


Рис. 4.19. Спектри ФЛ стекол  $Ga_2S_3-La_2S_3-Er_2S_3$  при 300К (видимий діапазон). Цифрами вказано номери зразків відповідно до таблиці 4.1.

пов'язана із перерозподілом концентрації іонів ербію, які знаходяться в різних збуджених станах. При підвищенні температури фононна підсистема скляної матриці зазнає змін. Внаслідок чого зростає ймовірність обміну енергією між сусідніми іонами ербію. Таким чином, зростає роль кросрелаксації (CR), тому збільшується кількість іонів ербію в стані  $^4F_{9/2}$ , внаслідок чого зростає

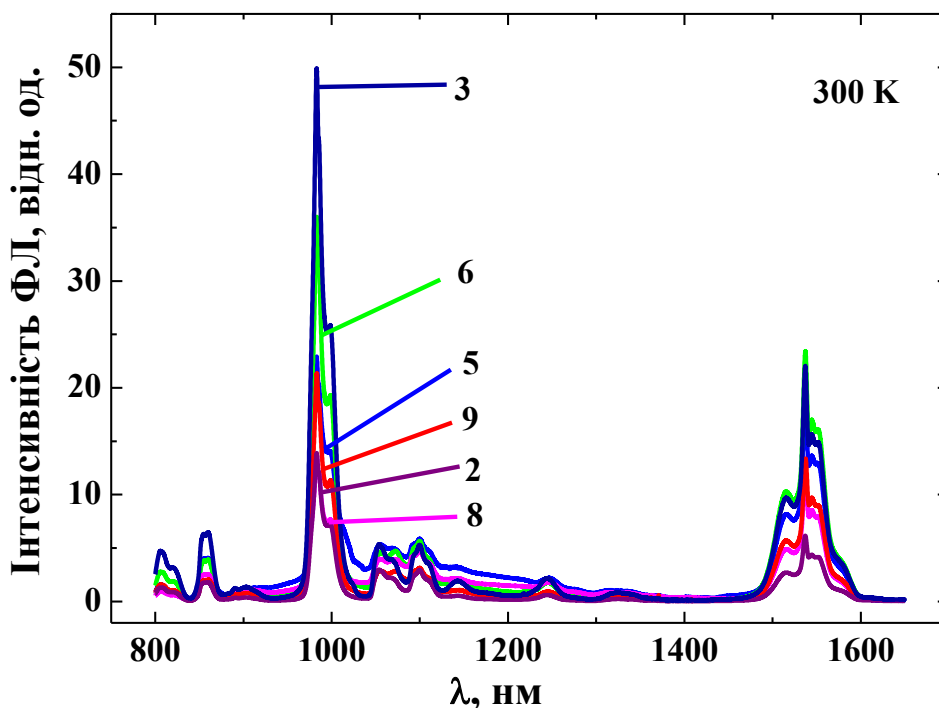


Рис. 4.20. Спектри ФЛ стекол  $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{--La}_2\text{S}_3\text{--Er}_2\text{S}_3$  при 300K (інфрачервоний діапазон). Цифрами вказано номери зразків відповідно до таблиці 4.1.

інтенсивність ФЛ при 660 нм. З іншої сторони, процес CR впливає на зменшення кількості іонів ербію, які знаходяться в стані  $^2H_{11/2}$  і  $^4S_{3/2}$ , що приводить до зменшення інтенсивності смуг з максимумами 1100 і 855 нм. Смуга при 1050 нм при низькій температурі повністю перекривається інтенсивною смугою ФЛ при 1100 нм. Слабоінтенсивні смуги при 1050 та 1320 нм ми пов'язуємо із переходами  $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$  і  $^4F_{3/2} \rightarrow ^4F_{9/2}$ , відповідно. Перехід незначної кількості іонів ербію в збуджений стан  $^4F_{3/2}$  відбувається внаслідок кросрелаксації  $^4S_{3/2} + ^4I_{11/2} \rightarrow ^4F_{3/2} + ^4I_{13/2}$ .

Отже, на основі отриманих експериментальних результатів запропонована модель, що пояснює зміну інтенсивностей ФЛ в залежності від вмісту ербію та температури в стеклах системи  $\text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{La}_2\text{S}_3 - \text{Er}_2\text{S}_3$ . Всі зареєстровані 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, що обумовлює зростання ймовірності обміну енергією між іонами ербію, внаслідок чого відбувається перерозподіл їх концентрацій в різних збуджених станах.

#### **4.5. Механізм виникнення збуджених станів в іонах $\text{Er}^{3+}$ та кінетика затухання ФЛ в стеклах $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{--La}_2\text{S}_3\text{--Er}_2\text{S}_3$**

Сучасні дослідження в області фізики та хімії твердого тіла направлені на розвиток технологій, які підвищують ефективність вже відомих напівпровідникових систем та на синтез нових, яким притаманні необхідні характеристики для застосування в сучасних опто- та електронних пристроях. Це стосується і халькогенідних стекол, які широко використовують в сучасних технологіях, оскільки є добрим середовищем для введення різного роду домішок [122; 128], і які здатні змінювати їх оптичні та електричні властивості. Для них, на відміну від оксидних стекол, притаманний низький рівень нерадіаційного гасіння випромінювальних переходів, що зумовлено невеликою максимальною енергією фононів [102; 286]. Для них характерна висока ймовірність випромінюючих переходів за рахунок високого показника заломлення [287], до того ж вони є прозорими у видимій та в інфрачервоній ділянках спектру [119; 288]. Хімічна стійкість до дії агресивних середовищ, нетоксичність та здатність до висококонцентраційного розчинення РЗМ [289] обумовлює переваги цих матеріалів над іншими напівпровідниковими матрицями. Халькогенідні напівпровідники леговані РЗМ є перспективними для виготовлення термічно- та радіаційночутливих сенсорів [252; 267; 276], тригерів, що працюють на

основі нелінійно-оптичних властивостей [278; 290], апконверторів [197], оптичних підсилювачів [274], безконтактних термометрів [252; 291], активних середовищ для ІЧ-лазерів [57; 292], а також для застосування в біомедицині [293].

Вказані застосування в оптоелектронній техніці вимагають від халькогенідних напівпровідників високої ефективності ФЛ в широкому спектральному діапазоні. Підвищити ефективність ФЛ можна підбираючи компонентний склад склоутворюючого середовища та вводячи максимальну концентрацію домішки ербію чи іншого РЗМ, завдяки якому відбувається випромінювання. Однак, для РЗМ характерна низька розчинність у склоутворюючих матрицях, тому при збільшеному їх вмісту може відбуватись часткова або повна кристалізація сплавів. Водночас для системи  $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{--La}_2\text{S}_3\text{--Er}_2\text{S}_3$  отримано порівняно велику область склоутворення (рис. 3.12), що при варіюванні компонентного складу скла дозволить встановити вплив домішок на особливості спектрів випромінювання. Отже, в таких фосфоресцентних матеріалах важливо дослідити механізм виникнення збуджених станів в іонах  $\text{Er}^{3+}$ , випромінювальну / безвипромінювальну релаксацію та отримати інформацію про можливості збільшення інтенсивності одних смуг ФЛ за рахунок зменшення інших.

Як і в попередньому параграфі «*Особливості спектрів фотолюмінесценції стекол  $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{--La}_2\text{S}_3$  легованих ербієм у видимому та ближньому інфрачервоному діапазоні*» в системі  $(100-x) \text{Ga}_2\text{S}_3 - x \text{La}_2\text{S}_3$  вибрано три напрямки ізоконцентраційного складу скла при  $x=30, 35, 40$  мол. % і до кожного з них уведено 1 та 3 мол. %  $\text{Er}_2\text{S}_3$  (таблиця 4.1).

Для зразків, що леговані ербієм, проведено дослідження ФЛ в спектральному діапазоні 600 – 1700 нм (рис. 4.21 – 4.23) при збудженні лазерним світлом довжиною хвилі 532 нм. Зареєстровано чотири інтенсивні смуги в близькій ІЧ області з максимумами 810, 860, 980 та 1540 нм, а також смугу меншої інтенсивності у видимій області з максимумом 665 нм.

При збудженні спектрів ФЛ випромінюванням з довжиною хвилі 532 нм іони ербію переходять із основного  $^4I_{15/2}$  в збуджений  $^2H_{11/2}$  стан.

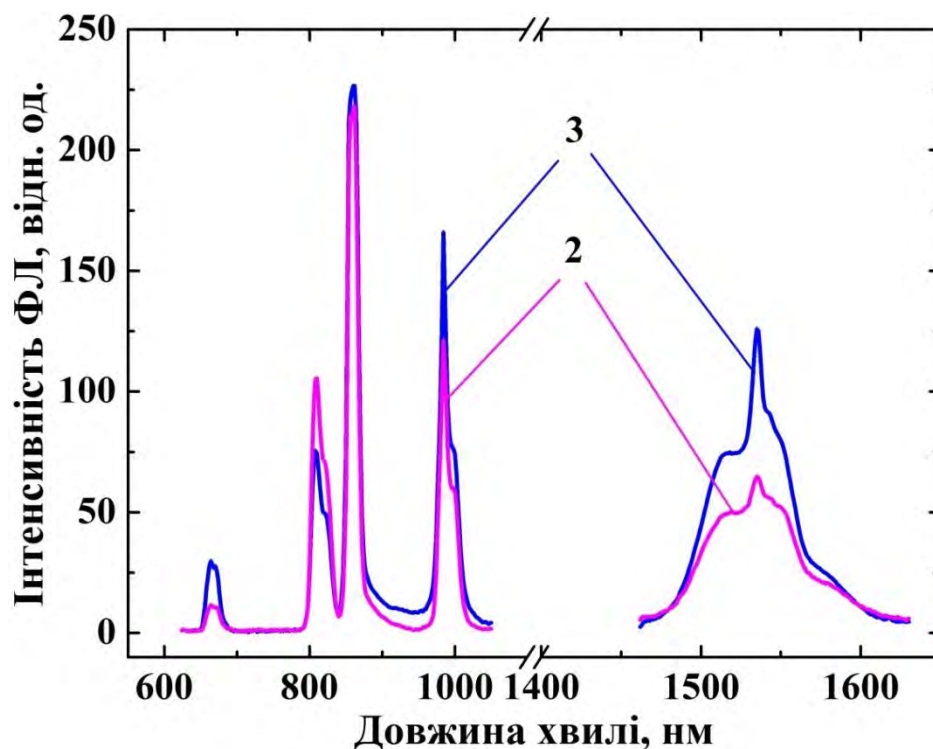


Рис. 4.21. Спектри фотолюмінесценції стекел  $Ga_2S_3 - 30$  мол %  $La_2S_3 - Er_2S_3$ . Цифрами вказано номери зразків відповідно до таблиці 4.1.

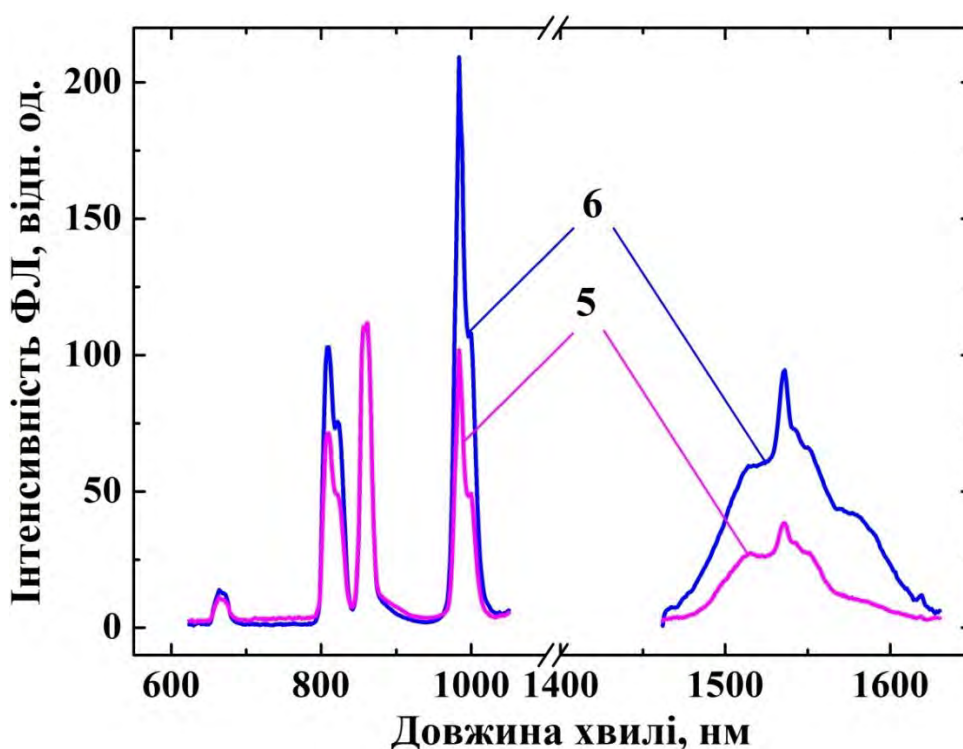


Рис. 4.22. Спектри фотолюмінесценції стекел  $Ga_2S_3 - 35$  мол %  $La_2S_3 - Er_2S_3$ . Цифрами вказано номери зразків відповідно до таблиці 4.1.

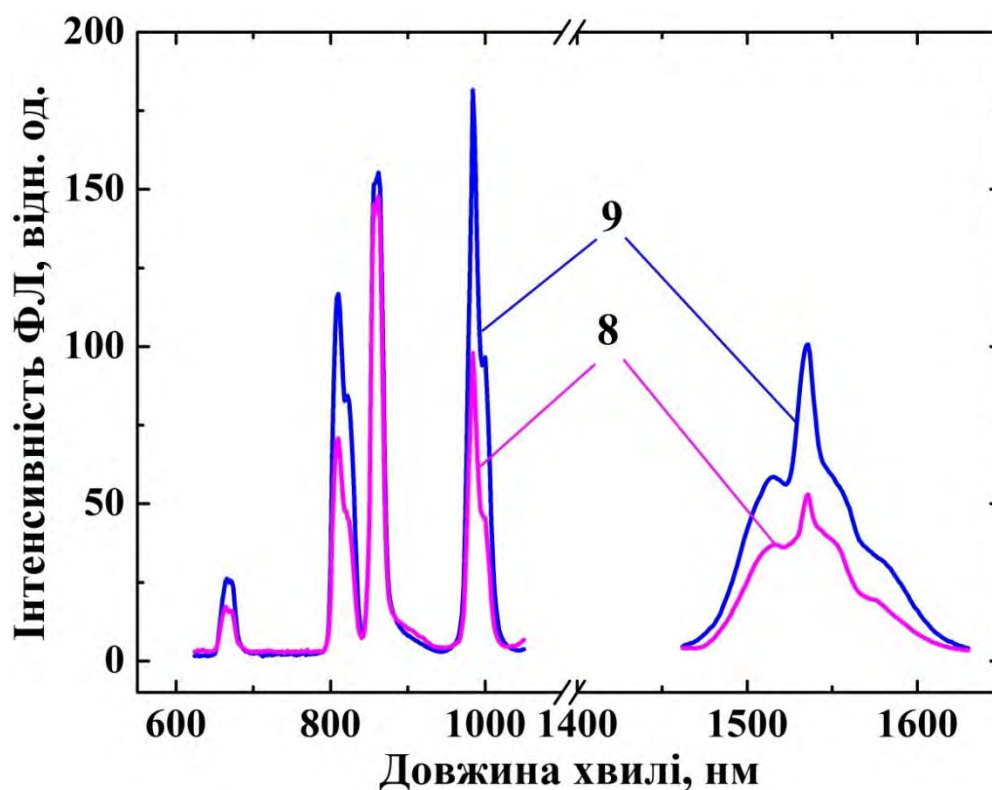
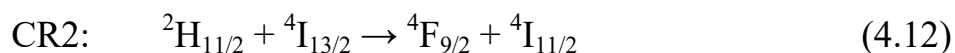
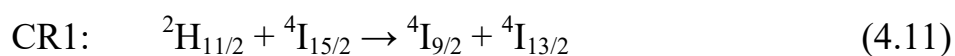


Рис. 4.23. Спектри фотолюмінесценції стекел  $\text{Ga}_2\text{S}_3 - 40 \text{ мол } \% \text{La}_2\text{S}_3 - \text{Er}_2\text{S}_3$ . Цифрами вказано номери зразків відповідно до таблиці 4.1.

Після безвипромінювальної релаксації в стан  $^4\text{S}_{3/2}$  відбувається перехід іонів в стан  $^4\text{I}_{13/2}$ , при цьому випромінюються кванти світла із довжиною хвилі 860 нм (рис. 4.24). Інші смуги ФЛ при збудженні випромінюванням з  $\lambda=532 \text{ нм}$  виникають за допомогою кросрелаксацій, що відбувається між сусідніми іонами ербію, згідно із формулами:



Утворення збуджених станів згідно формули (4.11) обумовлює виникнення випромінювання при 810 нм (перехід  $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ ) і 1540 нм (перехід  $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ ). Як бачимо із діаграми на рис. 4.24 виникнення стану  $^4\text{F}_{9/2}$  і, відповідно ФЛ з максимумом 665 нм, та стану  $^4\text{I}_{11/2}$  з відповідною ФЛ з максимумом 980 нм, обумовлено кросрелаксацією CR2.

У представленому на діаграмі (рис. 4.24) механізмі ФЛ бачимо, що із п'яти експериментально зареєстрованих смуг випромінювання, чотири

обумовлені кросрелаксаційними процесами і лише максимум при 860 нм пов'язаний із безвипромінювальною релаксацією (зі стану  $^2H_{11/2}$  в  $^4S_{3/2}$ ). Зауважимо, що в зразках з різним вмістом  $La_2S_3$  при збільшенні концентрації

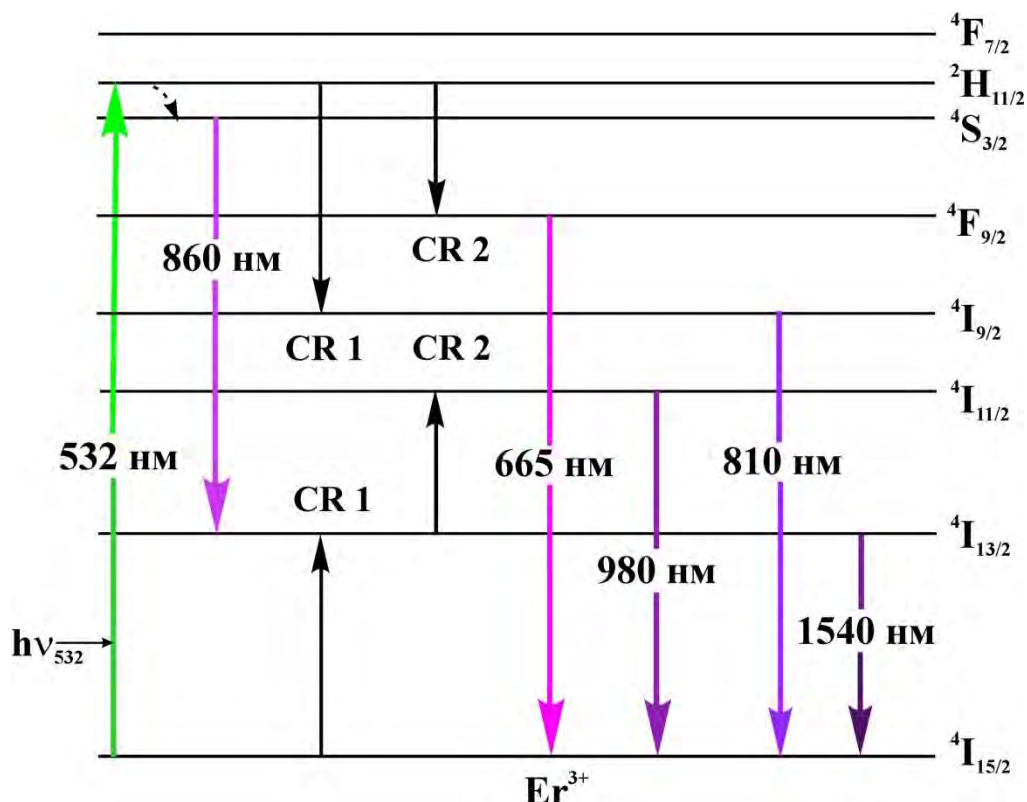


Рис. 4.24. Діаграма енергетичних рівнів в іонах ербію та випромінювальних переходів при збудженні випромінюванням з  $\lambda=532$  нм..

ербію, відносна зміна інтенсивності ФЛ найменшою є для смуги з максимумом 860 нм. Цей факт підтверджує, що реалізація збудженого стану  $^4S_{3/2}$  не пов'язана із кросрелаксацією, яка значно залежить від концентрації ербію і відстані між сусідніми  $Er^{3+}$  іонами. Тому зміна його концентрації суттєво не впливає на інтенсивність смуги ФЛ із максимумом 860 нм.

Для розуміння механізмів випромінювання іонів ербію в досліджених склоподібних сплавах, важливо було порівняти кінетику затухання ФЛ, яка відбувається внаслідок кросрелаксації і ту, що пов'язана із виникненням збудженого стану  $^4S_{3/2}$  завдяки безвипромінювальній релаксації. На рис. 4.25 наведено криві затухання люмінесценції для іонів  $Er^{3+}$ , що знаходяться в

збудженому стані  $^4F_{9/2}$  (рис. 4.25 - а, б, в) і  $^4S_{3/2}$  (рис. 4.25 - г, д, е). Збудження спектрів ФЛ проводилось випромінюванням з довжиною хвилі 527 нм, що відповідає переходу  $^4I_{15/2} \rightarrow ^2H_{11/2}$ , а реєстрація ФЛ здійснювалася на довжинах хвиль 660 і 860 нм. Зображені на рис. 4.26 спектри збудження ФЛ стекол із малим (зразок №2) і великим (зразок №3) вмістом ербію є типовими і для інших зразків. Як видно із спектрів, ефективно збуджувати ФЛ, яка

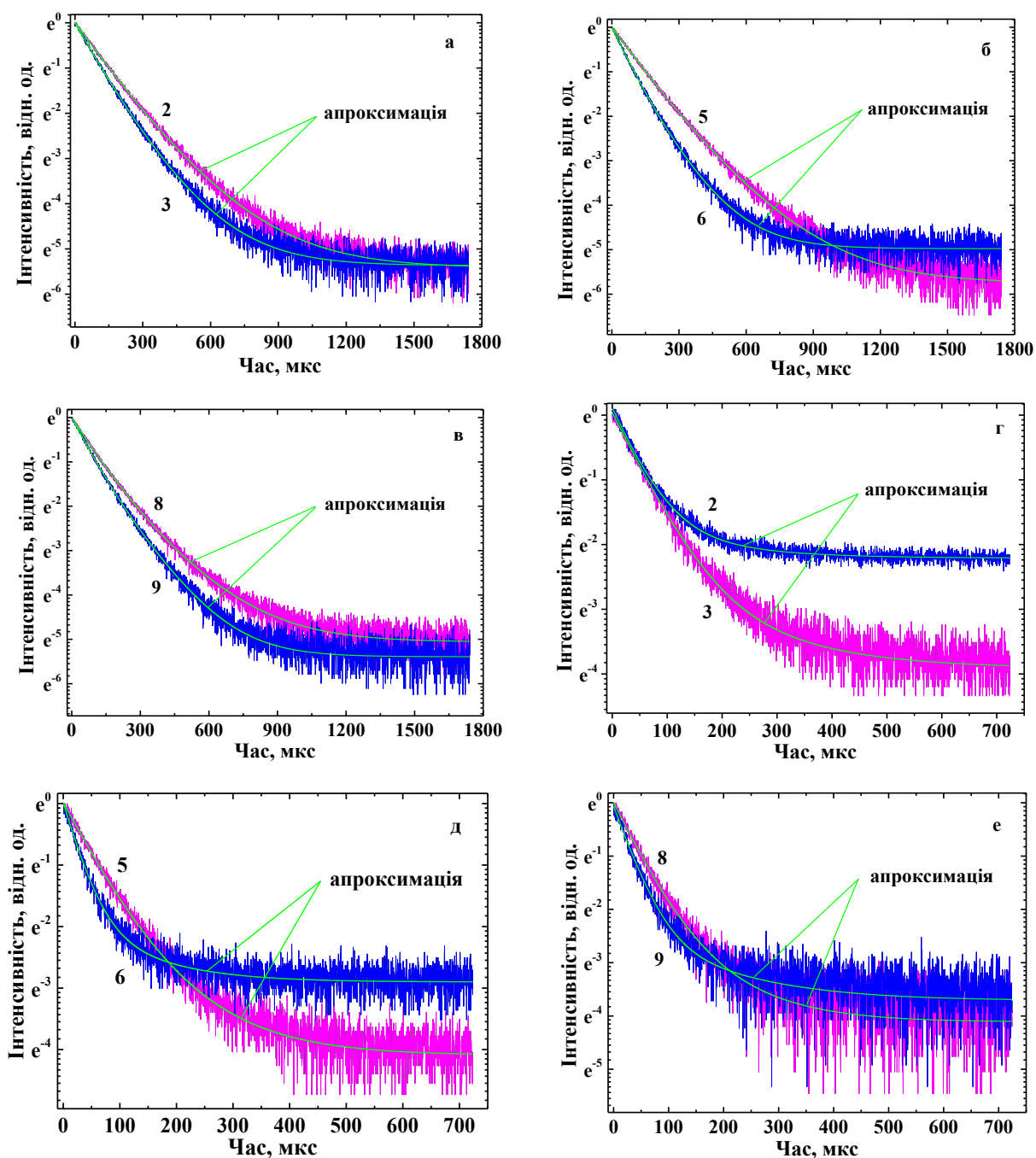


Рис. 4.25. Криві затухання ФЛ: а, б, в –  $\lambda_{\text{випр}}=660$  нм; г, д, е –  $\lambda_{\text{випр}}=860$  нм. Цифрами вказано номери зразків відповідно до таблиці 4.1.



пов'язана із переходами в іонах ербію, можна випромінюванням з довжинами хвиль, які близькі до 455, 492, 527 і 548 нм. На довжині хвилі збудження 527 нм в стеклах  $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{--La}_2\text{S}_3\text{--Er}_2\text{S}_3$  отримаємо найбільш інтенсивну ФЛ.

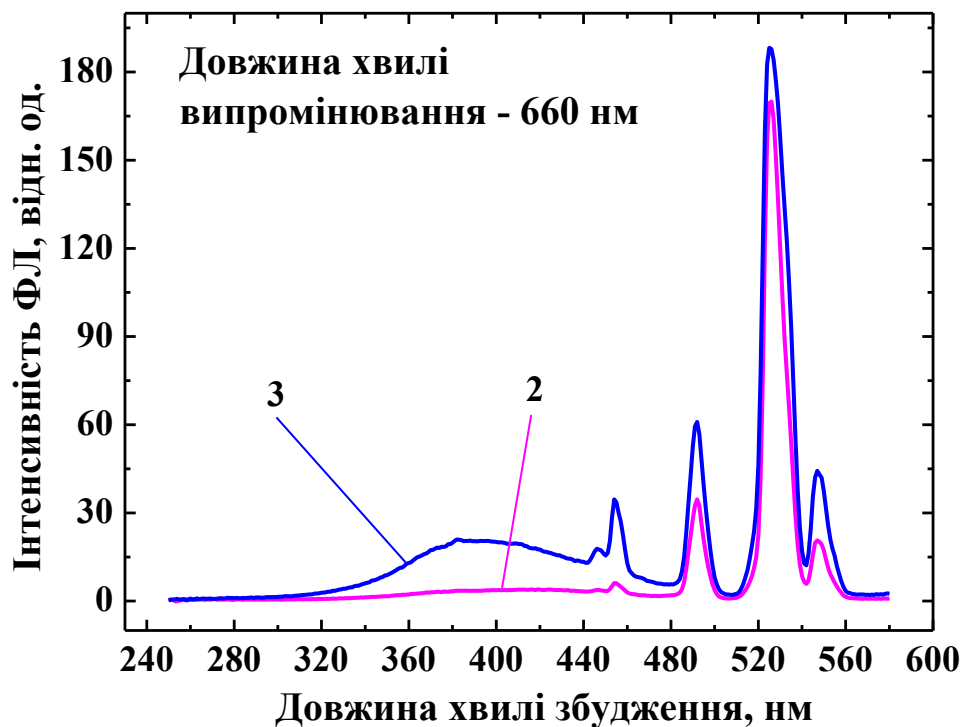


Рис. 4.26. Спектр збудження стекол  $\text{Ga}_2\text{S}_3 - 30 \text{ мол } \% \text{La}_2\text{S}_3 - \text{Er}_2\text{S}_3$ . Цифрами вказано номери зразків відповідно до таблиці 4.1.

Для всіх зразків криві релаксації апроксимовано двома експонентами, згідно із рівнянням:

$$I(t) = A_1 \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) + A_2 \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right) \quad (4.13)$$

За результатами апроксимації розраховано часи життя і подано їх в таблиці 4.3.

Той факт, що криві релаксації випромінювання іонів ербію описуються двома експонентами зумовлений тим, що в склоутворюючій матриці вони займають різні структурні позиції. Іони ербію можуть рівномірно розподілятися по склоутворюючій матриці, вбудовуючись при цьому на місця іонів  $\text{Ga}^{3+}$ , та брати участь в утворенні кластерів з ербію [237; 267; 276].

Завдяки цьому іони  $\text{Er}^{3+}$  мають різне локальне оточення, що впливає на їх емісійні властивості. Іони ербію, які знаходяться в кластерах можуть

Таблиця. 4.3

Час життя розрахований за результатами апроксимації релаксаційних кривих

Довжина хвилі Випромінювання, нм	Час життя, мкм	Зразок №					
		2	3	5	6	8	9
660	$\tau_1$	134	104	132	83	107	80
	$\tau_2$	252	196	253	155	216	154
860	$\tau_1$	55	47	53	29	44	33
	$\tau_2$	162	145	117	111	110	148

безвипромінювально обмінюватись енергією (енергетичний трансфер, англ. energy transfer) з сусідніми іонами, внаслідок чого їх час життя  $\tau_2$  в збудженому стані ( $^4\text{F}_{9/2}$ ,  $^4\text{S}_{3/2}$ ) більший, як  $\tau_1$  для іонів, що рівномірно розподілені в склоутворюючій матриці і знаходяться в тому самому стані.

Як бачимо із таблиці 4.3, часи життя  $\tau$  в збудженому стані іонів ербію, що обумовлюють ФЛ з максимумом 860 нм, менші порівняно із відповідними часами життя для ФЛ з максимумом 660 нм, що зумовлюють більшу ймовірність випромінювальної рекомбінації для переходу  $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$  порівняно із  $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ . Виникнення стану  $^4\text{S}_{3/2}$  передувє лише один етап – безвипромінювальна релаксація зі стану  $^2\text{H}_{11/2}$ , у той же час для реалізації стану  $^4\text{F}_{9/2}$  потрібно щоб відбулась кросрелаксація CR1 (виникають стани  $^4\text{I}_{9/2}$ ,  $^4\text{I}_{13/2}$ ) і після цього відбувається кросрелаксація CR2. Остання кросрелаксація відбувається за участі стану  $^4\text{I}_{13/2}$ , який реалізується внаслідок кросрелаксації CR1 або переходу  $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$  (ФЛ із максимумом 860 нм). Очевидно, що двоетапний процес має меншу ймовірність реалізації, що узгоджується із інтенсивностями смуг ФЛ для спектрів наведених на рис. 4.21 – 4.23. Дійсно,

для всіх зразків інтенсивність ФЛ для смуги з максимумом 860 нм значно вища в порівнянні з інтенсивністю смуги з максимумом 660 нм.

Отже, при збудженні спектрів ФЛ лазером із довжиною хвилі 532 нм зафіксовано смуги випромінювання із максимумами 665, 810, 860, 985 та 1540 нм. Згідно із побудованою діаграмою енергетичних рівнів, смуга з максимумом 860 нм пов'язана із безвипромінювальною релаксацією іонів ербію зі стану  $^2H_{11/2}$  в  $^4S_{3/2}$ . Її інтенсивність слабо залежить від концентрації  $Er^{3+}$  іонів на відміну від смуг з іншими максимумами, які пов'язані із кросрелаксацією. Апроксимація кривих затухання фотолюмінесценції в стеклах для  $Er^{3+}$  іонів, які знаходяться в станах  $^4F_{9/2}$  та  $^4S_{3/2}$ , показала, що вони описуються двома експонентами. Це пов'язано із тим, що в стеклах  $Ga_2S_3-La_2S_3-Er_2S_3$  іони ербію можуть займати різні позиції – рівномірно розподілятися по склоутворюючій матриці у вигляді окремих іонів або брати участь в утворенні кластерів з ербію.

#### 4.6. Нелінійно-оптичні властивості ербій-легованих стекол $Ga_2S_3-La_2S_3$

Як зазначалося вище, значний інтерес науковців приділяється халькогенідним стеклам і кристалам, які можуть використовуватись в оптоелектронних приладах, зокрема, в керованих лазером електронних тригерах [294, 295], датчиках температури [252], перетворювачах світла [197], підсилювачах сигналу в оптичному волокні [296], керованих оптичним полем модуляторів [297-300]). Особливий інтерес представляють стекла леговані РЗМ, що зумовлено можливістю використання локальної мікроскопічної гіперполяризованості. З огляду на вказані можливості стекол, найбільший інтерес представляють халькогеніди з домішками іонів  $Er^{3+}$  та  $La^{3+}$  [301]. У розділі 3 (*«Особливості оптичного поглинання та комбінаційного розсіювання світла стекол  $Ga_2S_3-La_2S_3$  легованих  $Er$ »*) розглянуто вплив формування структурних одиниць на спектрально-оптичні властивості стекол  $Ga_2S_3-La_2S_3$ . В працях [125, 302, 303] проаналізовано

вплив легування ванадієм, хромом, нікелем, залізом, міддю, кобальтом та ін. на основні оптичні та електронні параметри цих стекел. Зауважимо, що за допомогою лазера [302] існує можливість керування нелінійно-оптичними властивостями. Враховуючи наведені вище міркування, було досліджено вплив домішок Er та La на нелінійно-оптичні властивості стекел на основі  $\text{Ga}_2\text{S}_3$ .

Зазвичай, ГДГ не проявляється в центросиметричних середовищах, включаючи стекла. Необхідна, для досягнення цієї мети, просторова нецентросиметричність заряду, реалізується за допомогою стандартної процедури обробки двома просторовими когерентними лазерними променями – фундаментальної та подвоєної частоти, що сприяє поляризації середовища [304]. Детальний опис цього механізму наведено в роботі [305].

Опромінення зразків випромінюванням з двома різними довжинами хвиль тривало близько 3-4 хв і моніторилось завдяки появі максимумів решітки, контрольованих дифракцією He-Ne лазера із довжиною хвилі 633 нм. Після того, як лазерний промінь із подвійною частотою був відключений, вимірювання виконувались за допомогою контрольного пучка випромінювання, використовуючи інтерференційний фільтр з довжиною хвилі 532 нм та фотопомножувач. У випадку ГТГ інтерференційний фільтр замінено на 355 нм і процес двохчастотного опромінення втрачав свою необхідність. Змінюючи кут падіння між площиною поверхні скла і лазерним світловим променем, ми контролювали виникнення максимумів ГДГ і ГТГ та порівнювали їх з результатами, отриманими для еталонних зразків  $\text{BiV}_3\text{O}_6$ .

При вимірюванні ГДГ і ГТГ одночасно контролювався інтенсивний фоновий сигнал спектрального розсіювання. Досліджувані зразки поміщались на обертовий столик з оптичним кріостатом (рис. 4.13). Енергії фундаментального сигналу випромінювання лазера та ГДГ аналізувались осцилоскопом. Робота двигуна обертового столика та осцилоскопа контролювалась комп'ютером ПК (рис. 4.13). Вся вимірювальна установка була розміщена в закритій камері, що виключало вплив зовнішнього

електромагнітного випромінювання. Температурні залежності інтенсивності ГДГ та ГТГ отримані за методикою геометрії «на відбивання». Для проведення вимірювання ГДГ та ГТГ в діапазоні температур 50-300 К зразки встановлювались всередині оптичного кріостата.

Синтезовані стекла  $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{--La}_2\text{S}_3$  містять 35, 40 мол.%  $\text{La}_2\text{S}_3$  та 0, 1, 3 мол.%  $\text{Er}_2\text{S}_3$ . Типові залежності вихідних сигналів ГДГ та ГТГ від потужності фундаментального лазерного променя представлено на рис. 4.27 та 4.28. Відмінності залежностей ГДГ / ГТГ для халькогенідних стекел та кристалу  $\text{BiB}_3\text{O}_6$ , як еталонного зразка [303], пов'язані з їхнім хімічним складом [306]. Результати досліджень свідчать про те, що стимульована лазером ГДГ досягає 55% від еталонного кристалу [306].

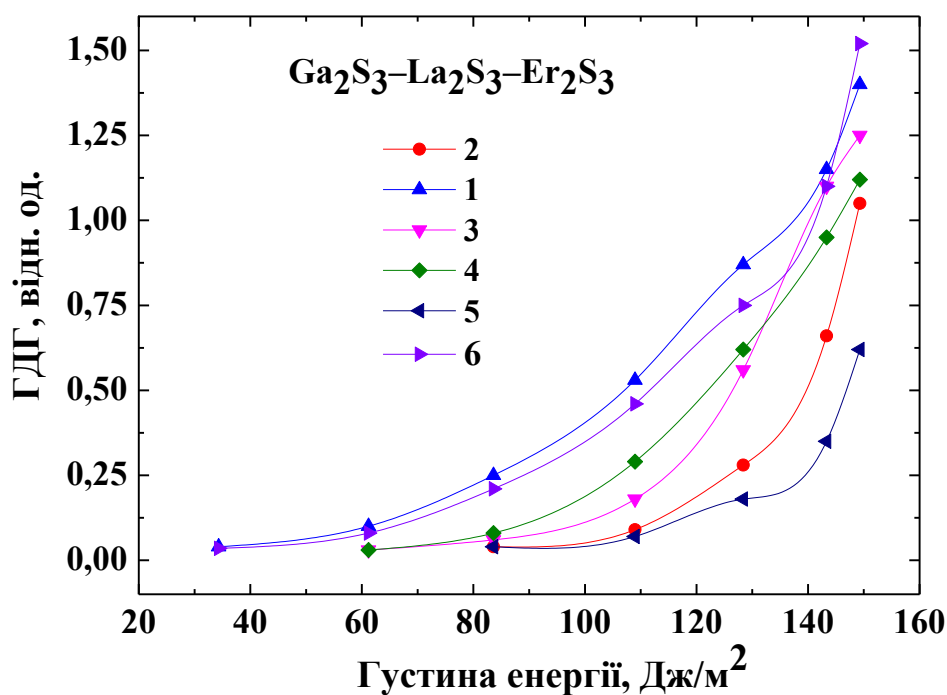


Рис. 4.27. Залежність інтенсивності ГДГ від густини енергії фундаментального лазерного променя за температури навколишнього середовища. Цифрами вказано номери зразків відповідно до таблиці 4.1.

Отже, залежно від керованої густини енергії фундаментального променя, можна змінювати інтенсивність ГДГ. Крім того, значення ГТГ (отримані без лазерної стимуляції) підтверджують можливість їх

використання в якості матеріалів для індукованого лазером ГТГ. Співіснування фотоіндукованих ГДГ та ГТГ відкриває рідкісну можливість для їх застосування в оптоелектронних пристроях, які працюють одночасно для подвоєних та потрібних частотних сигналів.

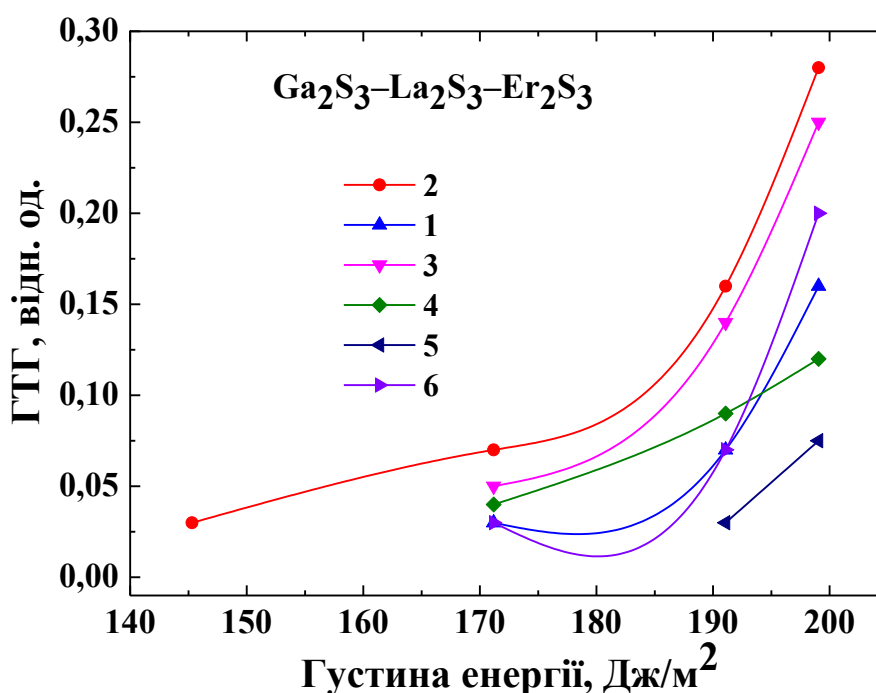


Рис. 4.28. Залежність інтенсивності ГТГ від густини енергії фундаментального лазерного променя за температури навколишнього середовища. Цифрами вказано номери зразків відповідно до таблиці 4.1.

В стеклах  $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{--Li}_2\text{S}_3$ , з метою вивчення ролі ангармонічних фононних підсистем, зареєстровано зміни ГДГ та ГТГ у залежності від температури. Типові температурні залежності ГДГ та ГТГ для стекол  $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{--Li}_2\text{S}_3$  легованих Er представлено на рис. 4.29. Як видно з рисунка, інтенсивність ГТГ зі зниженням температури досягає мінімуму при 175 К, але поведінка ГДГ зовсім інша і приблизно при тій же температурі досягає максимуму.

Загальний дипольний момент в халькогенідних системах має два доданки оскільки значно залежить від електрон-фононної взаємодії:

$$\mu = \mu_{\text{el}} + \mu_{\text{ph}} \quad (4.14)$$

де:  $\mu_{el}$  – електронна складова дипольного моменту;  $\mu_{ph}$  – фононна складова дипольного моменту.

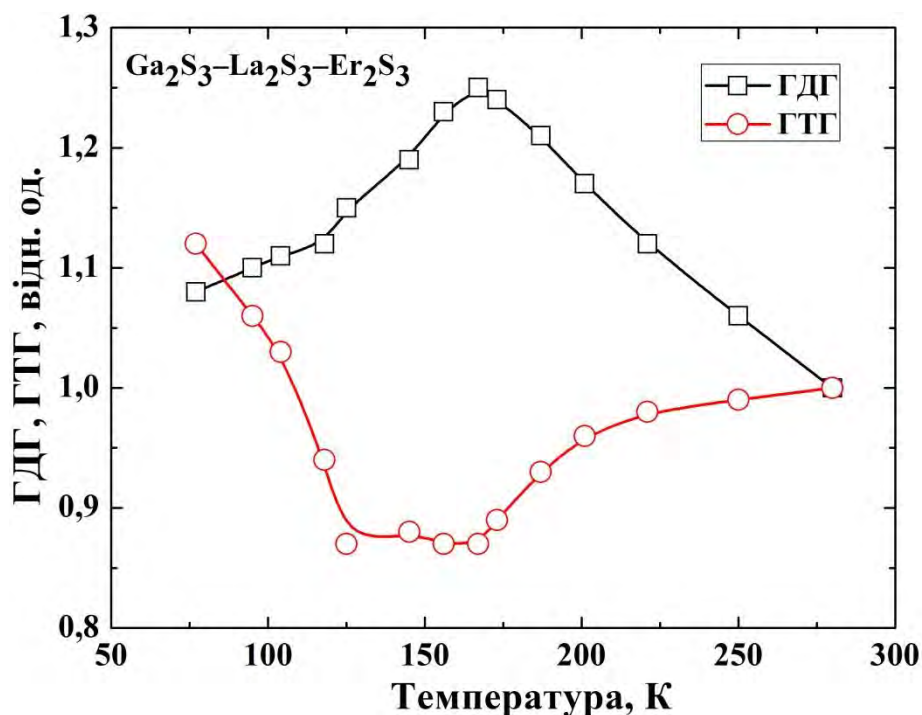


Рис. 4.29. Залежність інтенсивності ГДГ та ГТГ від температури.

Електронна складова дипольного моменту менше залежить від температури і чутлива до ангармонічних фононних взаємодій. Спостережувані температурні залежності (рис. 4.29) підтверджують величезну роль ангармонічних фононних підсистем через виникнення локальних структурних спотворень, що призводить до зміни дипольних моментів [307].

Представлені результати однозначно вказують, що додавання іонів Er та La сприяє підсиленню ГТГ та стимульованому лазером ГДГ. Це явище виникає внаслідок збільшення гіперполяризованості завдяки наявним локалізованим оптичним переходам для основних матриць. Порівнюючи отримані дані з іншими стеклами, виявлено, що індуковані лазером зміни значно вищі, ніж для оксидних стекел, які містять такі токсичні елементи як свинець [283, 308] або Tl [309].

Отже, дослідження нелінійно-оптичних властивостей стекел  $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{--La}_2\text{S}_3$  легованих ербієм свідчать, що стимульована лазером ГДГ досягає 55%

відносно еталонного боратного кристалу. Значенням інтенсивності ГДГ можна керувати за допомогою густини енергії фундаментального лазерного променя. При низьких температурах (близько 175 К) інтенсивності ГДГ та ГТГ знаходяться в протифазі, що може бути обумовлено зміною поляризації диполів в склоутворюючій матриці сплавів.

#### Висновки до розділу 4

1. Продемонстровано, що халькогенідні склоподібні сплави нелеговані ербієм не проявляють фотолюмінесцентні властивості при кімнатній температурі. В стеклах системи  $\text{AgGaSe}_2 + \text{GeS}_2 \rightleftharpoons \text{AgGaS}_2 + \text{GeSe}_2$  зареєстровано безструктурну широку смугу ФЛ при 80 К. Інтенсивність ФЛ залежить від вмісту Se і виникає завдяки дефектам матриці, що є типовим для рекомбінаційної люмінесценції неупорядкованих систем.

2. Із системи  $\text{AgGaSe}_2 + \text{GeS}_2 \rightleftharpoons \text{AgGaS}_2 + \text{GeSe}_2$  вибрано склоподібний сплав із найбільшим «вікном» прозорості (зразок  $\text{Ag}_{0,05}\text{Ga}_{0,05}\text{Ge}_{0,95}\text{S}_2$ ) та додано домішку  $\text{Er}_2\text{S}_3$ . У синтезованих стеклах перерізу  $\text{Er}_2\text{S}_3 - \text{Ag}_{0,05}\text{Ga}_{0,05}\text{Ge}_{0,95}\text{S}_2$  зі збудженням світлом з довжиною хвилі, що відповідає резонансним переходам в іонах ербію, виникають інтенсивні смуги ФЛ у видимій та ІЧ областях спектру при кімнатній температурі, які пов'язані з переходами в f-оболонці іонів  $\text{Er}^{3+}$ . Розширення смуг ФЛ із максимумом 1540 нм пов'язано з утворенням кластерів, у склад яких входять іони ербію.

3. Встановлено, що в халькогенідних стеклах залежність інтенсивності антистоксової ФЛ від потужності лазерного збудження визначається степеневою функцією. Експериментальні результати свідчать, що для випромінювання одного фотона ФЛ необхідно два фотони збудження із довжиною хвилі 980 нм. Побудовано діаграму енергетичних рівнів, яка розкриває механізм виникнення збуджених станів і випромінювальної релаксації іонів ербію. У стоксівської та антистоксівської ФЛ важливу роль відіграють процеси обміну енергією між сусідніми іонами  $\text{Er}^{3+}$ .



4. Показано, що склоподібні сплави  $\text{Er}_2\text{S}_3\text{-Ag}_{0,05}\text{Ga}_{0,05}\text{Ge}_{0,95}\text{S}_2$  та  $\text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{La}_2\text{S}_3 - \text{Er}_2\text{S}_3$  є ефективними матеріалами для генерації другої та третьої гармонік. Створення просторової нецентросиметричності заряду в сплавах реалізовано методом когерентного опромінення лазером із фундаментальною та подвоєною частотою, що сприяє поляризації середовища. Керуючи густиною енергії фундаментального променя, можна змінювати інтенсивність ГДГ. Температурні залежності інтенсивностей ГДГ та ГТГ в стеклах  $\text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{La}_2\text{S}_3 - \text{Er}_2\text{S}_3$  знаходяться в протифазі, що обумовлено зміною поляризації диполів в склоутворюючій матриці сплавів. Незвичайне явище співіснування фотоіндукованих ГДГ та ГТГ дає можливість застосування досліджених халькогенідних стекол в оптоелектронних пристроях, які працюють одночасно для подвоєних та потрійних частотних сигналів.

5. Побудовано модель, яка ілюструє шляхи переходу іонів  $\text{Er}^{3+}$  у збуджені стани (при  $T=80, 300 \text{ K}$ ) в стеклах системи  $\text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{La}_2\text{S}_3 - \text{Er}_2\text{S}_3$  та перерозподіл інтенсивностей ФЛ зі зміною температури. Встановлено вплив компонентного складу сплавів та металічних гомеополярних зв'язків на ефективність випромінювання ФЛ. Варіації інтенсивностей ФЛ при збільшенні температури пов'язані зі змінами фононної підсистеми матриці, що обумовлює перерозподіл концентрацій іонів ербію в різних збуджених станах завдяки збільшенню ймовірності енергетичного обміну між ними.

6. Смути випромінювання, які пов'язані із переходами в іонах  $\text{Er}^{3+}$  у видимому та ІЧ діапазонах виникають внаслідок безвипромінювальної релаксації зі збудженого стану вищої енергії або/та кросрелаксаційних процесів між сусідніми іонами ербію. За спектрами збудження визначено максимуми довжини хвиль збудження, які є оптимальними для отримання ефективної ФЛ. Аналіз кривих затухання ФЛ в стеклах легованих ербієм показав, що вони апроксимуються двома експонентами. Це пов'язано із тим, що іони  $\text{Er}^{3+}$  можуть рівномірно розподілятися по склоутворюючій матриці або брати участь в утворенні кластерів з ербію.

## РОЗДІЛ 5

## ВПЛИВ ТЕМПЕРАТУРИ І $\gamma$ -ОПРОМІНЕННЯ НА СПЕКТРИ ФОТОЛЮМІНЕСЦЕНЦІЇ ТА НЕЛІНІЙНО-ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ХАЛЬКОГЕНІДНИХ НАПІВПРОВІДНИКІВ

### 5.1. Вплив температури на люмінесцентні властивості стекол перерізу $\text{Er}_2\text{S}_3\text{--Ag}_{0,05}\text{Ga}_{0,05}\text{Ge}_{0,95}\text{S}_2$

Останнім часом, в сучасному промисловому виробництві оптоелектронної техніки активно досліджуються і впроваджуються високоточні термічні сенсори, принцип дії яких базується на чутливості фотолюмінесцентного випромінювання до температурних змін. Проте, мало уваги приділяється вивченню взаємного впливу механізмів релаксації іонів ербію та кросрелаксаційних процесів при зміні співвідношень інтенсивності люмінесценції в різних температурних інтервалах. Такі дослідження дозволять оптимізувати вибір компонентного складу для отримання ефективних люмінесцентних речовин.

В попередньому розділі дисертації («*Область склоутворення та аналіз структури сплавів системи  $\text{AgGaSe}_2 + \text{GeS}_2 \Leftrightarrow \text{AgGaS}_2 + \text{GeSe}_2$* ») проведено рентгеноструктурний аналіз системи  $\text{AgGaSe}_2 + \text{GeS}_2 \Leftrightarrow \text{AgGaS}_2 + \text{GeSe}_2$ . і досліджено область склоутворення. Із цієї системи вибрано оптимальний 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. При додаванні ербію в склад цього скла виникає інтенсивна емісія у видимому і близькому інфрачервоному спектральних діапазонах [122, 102, 280]. Дослідження цього скла методами КРС спектроскопії та оптичного поглинання показують, що зі збільшенням вмісту  $\text{Er}_2\text{S}_3$ , в ньому відбувається деяке структурне впорядкування, про що свідчить зростання кількості молекулярних одиниць  $[\text{Ge}(\text{Ga})\text{S}_4]$ , які формують сітку скла [102].

Крім того, встановлено, що  $\gamma$ -опромінення призводить до генерації дефектів, в тому числі і парамагнітних, концентрація яких залежить від дози

$\gamma$ -опромінення та концентрації ербію, який за даними статичної намагніченості може знаходитися як у вигляді кластерів, так і розподілятися рівномірно в об'ємі зразка [267]. Спектри фотолюмінесценції та механізм випромінювання в цих стеклах залежать від концентрації  $\gamma$ -індукованих дефектів [267, 310].

У досліджених склоподібних сплавах перерізу  $\text{Er}_2\text{S}_3\text{--Ag}_{0,05}\text{Ga}_{0,05}\text{Ge}_{0,95}\text{S}_2$  зафіксовано ФЛ із максимумами випромінювання 660, 860 та 980 нм. На рис. 5.1-5.3 показано залежності інтенсивності смуг ФЛ від температури при вмісті 0,12, 0,16 та 0,27 ат% Er в стеклах, відповідно. Найбільша інтенсивність ФЛ зареєстрована при 980 нм, а найменша при 660 нм. Як

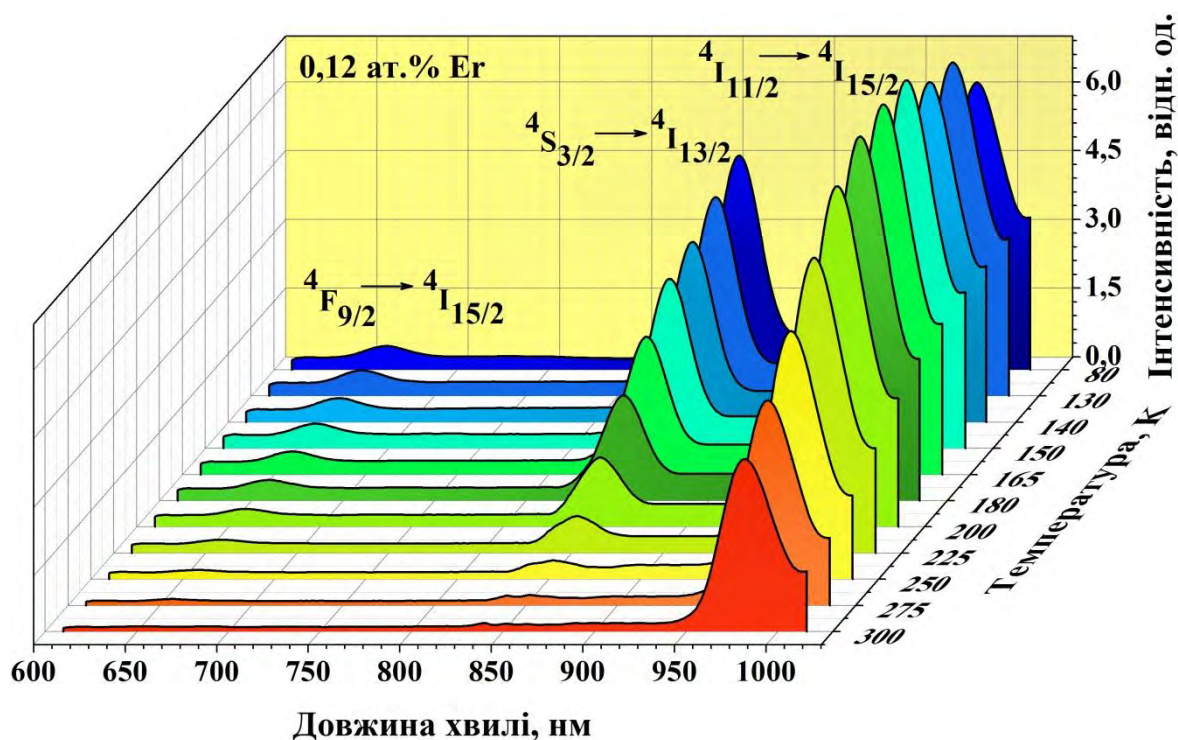


Рис. 5.1. Спектри фотолюмінесценції стекел  $\text{Er}_2\text{S}_3\text{--Ag}_{0,05}\text{Ga}_{0,05}\text{Ge}_{0,95}\text{S}_2$  з вмістом ербію – 0,12 ат%.

видно з рис. 5.1-5.3, зі збільшенням температури змінюється співвідношення між інтенсивностями ФЛ. При температурі вище 180 К інтенсивність всіх смуг зменшується. Найбільше чутливим до температурних змін у всіх зразках виявився пік ФЛ з максимумом при 860 нм. Для того, щоб зрозуміти

механізм випромінювання ми звернулись до діаграми енергетичних рівнів в іонах  $\text{Er}^{3+}$  (рис. 5.4).

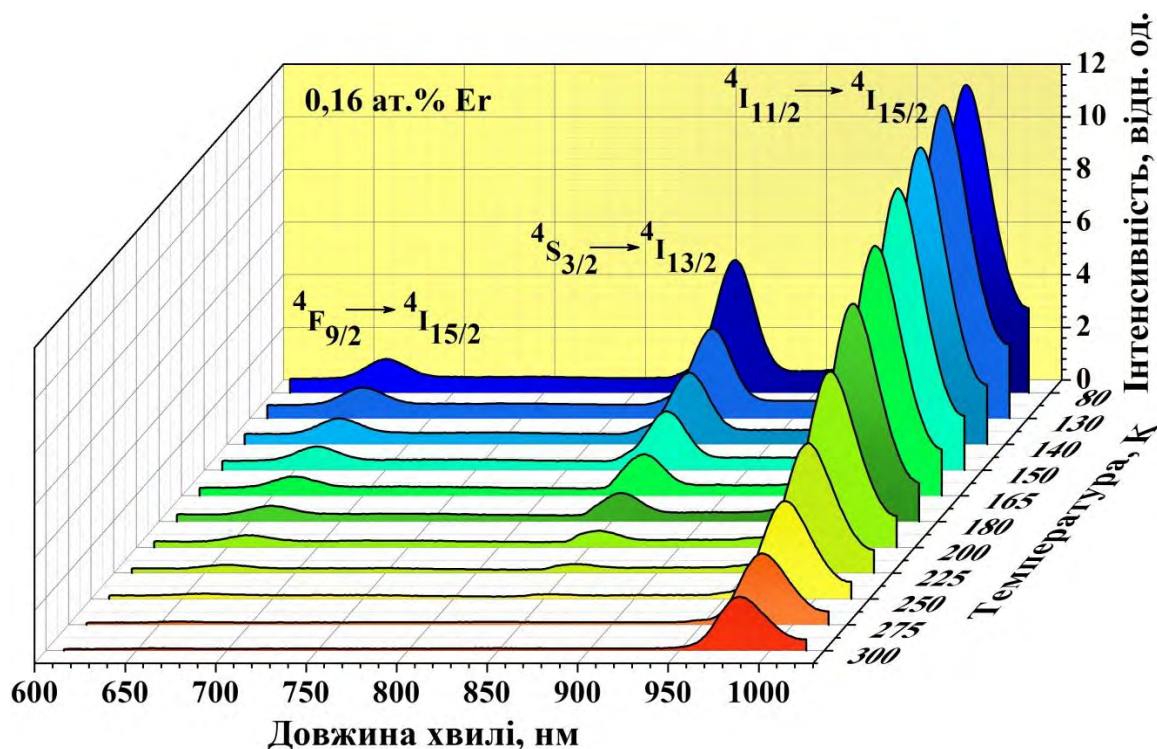


Рис. 5.2. Спектри фотолюмінесценції стекол  $\text{Er}_2\text{S}_3\text{-Ag}_{0,05}\text{Ga}_{0,05}\text{Ge}_{0,95}\text{S}_2$  з вмістом ербію – 0,16 ат%.

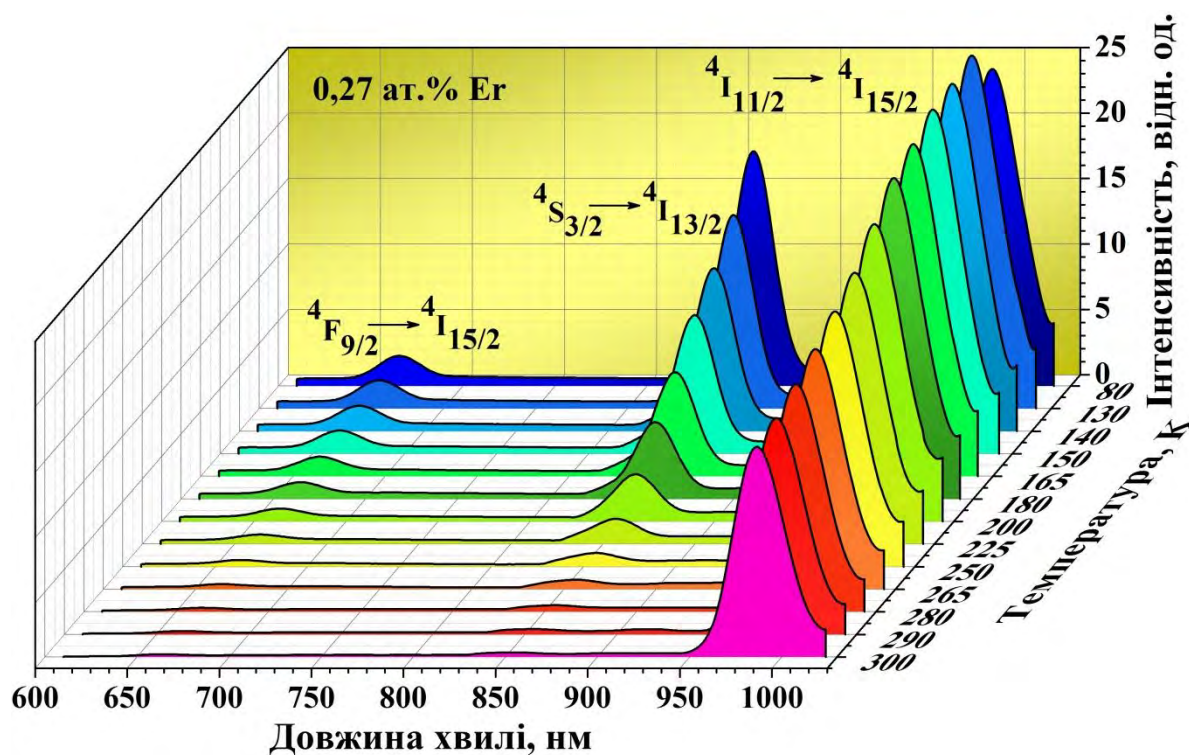


Рис. 5.3. Спектри фотолюмінесценції стекол  $\text{Er}_2\text{S}_3\text{-Ag}_{0,05}\text{Ga}_{0,05}\text{Ge}_{0,95}\text{S}_2$  з вмістом ербію – 0,27 ат%.

При збудженні спектрів ФЛ випромінюванням з  $\lambda=532$  нм іони ербію переходять із основного в збуджений стан  $^2H_{11/2}$ . Максимуми випромінювання, які зареєстровані при 660, 860 та 980 нм відповідають внутріщентровим переходам  $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ ,  $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$  та  $^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  в іоні ербію, відповідно. Як видно із діаграми (рис. 5.4), реалізація станів  $^4F_{9/2}$ ,  $^4I_{9/2}$ ,

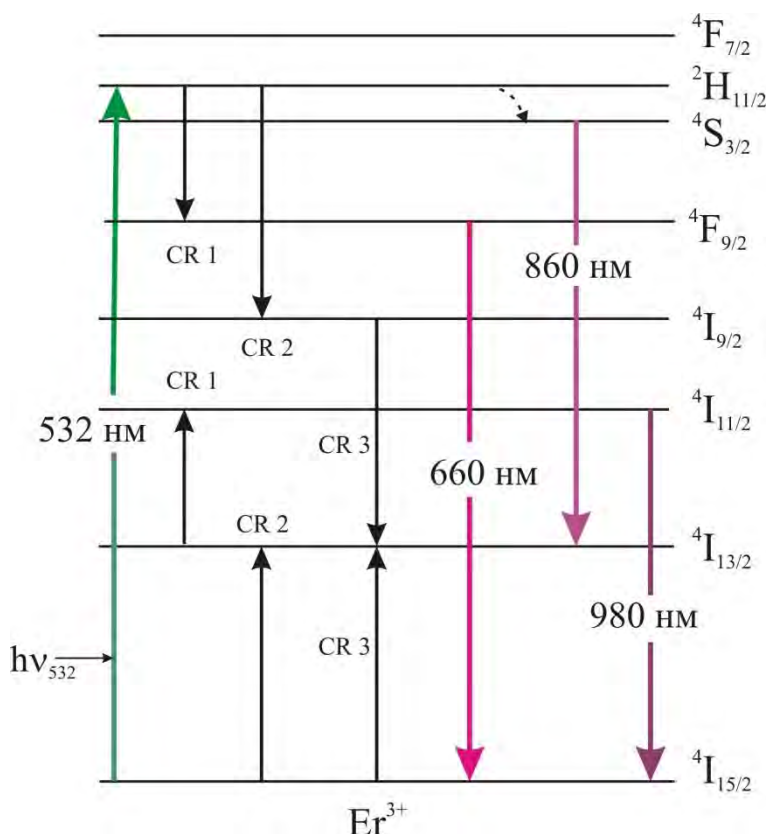


Рис. 5.4. Діаграма енергетичних рівнів в іонах  $Er^{3+}$  та випромінювальних переходів при збудженні випромінюванням з  $\lambda=532$  нм.

та  $^4I_{11/2}$  відбувається за допомогою кросрелаксаційних процесів CR1, CR2 і CR3:

$$CR1: \quad ^2H_{11/2} + ^4I_{13/2} \rightarrow ^4F_{9/2} + ^4I_{11/2} \quad (5.1)$$

$$CR2: \quad ^2H_{11/2} + ^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{9/2} + ^4I_{13/2} \quad (5.2)$$

$$CR3: \quad ^2I_{9/2} + ^4I_{15/2} \rightarrow 2^4I_{13/2} \quad (5.3)$$

Інтенсивність випромінювання є найбільшою в зразку із максимальним вмістом ербію, що зумовлено найвищою концентрацією іонів  $Er^{3+}$ , а також завдяки більш ефективному обміну енергією між сусідніми іонами через



кросрелаксацію. Необхідно зазначити, для того, щоб відбувалось випромінювання із максимумом 660 нм достатньо обміну енергією між іонами ербію через процес CR1, але для того щоб реалізувати стан  $^4I_{11/2}$  і отримати випромінювання з максимумом 980 нм необхідний обмін енергією щонайменше через два кросрелаксаційні процеси – CR2 та CR1. Реалізація стану  $^4S_{3/2}$  відбувається за іншим механізмом. Іони ербію, що знаходяться в стані  $^2H_{11/2}$  можуть безвипромінювально релаксувати в стан  $^4S_{3/2}$ , оскільки енергетична відстань між рівнями невелика (близько  $750 - 800 \text{ см}^{-1}$ ), а енергія фононів за нашими даними КРС спектроскопії [102] становить близько  $350 - 400 \text{ см}^{-1}$ . Безвипромінювальні релаксаційні процеси переходу на нижчі рівні малоймовірні внаслідок великої енергетичної відстані між рівнем  $^4S_{3/2}$  та нижчими енергетичними рівнями. Отже, представлена діаграма дозволяє встановити шляхи реалізації збуджених станів в іонах  $\text{Er}^{3+}$ , а також механізм випромінювальної та безвипромінювальної релаксації.

Із рисунків 5.1-5.3 бачимо, що температура зразків впливає на інтенсивність кожної смуги випромінювання, але не змінює спектрального розташування піків ФЛ. Оскільки смуги випромінювання загалом є не симетричними, тому ми обчислили інтегральну інтенсивність кожної із смуг і представили, як функціональну залежність від температури для кожного зразка із різним вмістом ербію. (рис. 5.5-5.7).

При високих температурах затухання ФЛ можна описати через ймовірності випромінювальних і безвипромінювальних процесів. Із літературних джерел [311] відомо, що залежність інтенсивності ФЛ випромінювання від температури описується формулою:

$$I(T) = \frac{I_0}{1 + \frac{\omega_{nr}}{\omega_r} \exp\left(-\frac{E_t}{kT}\right)} \quad (5.4)$$

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

В досліджених нами сплавах залежність  $I(T)$  розрахована на основі

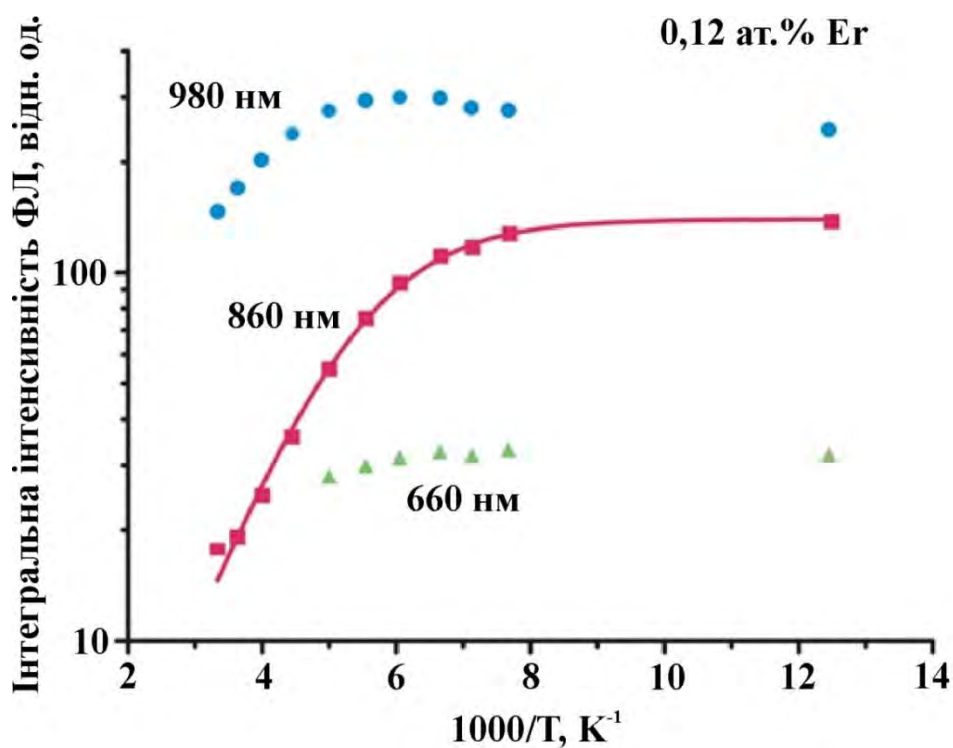


Рис. 5.5. Температурна залежність інтегральної інтенсивності ФЛ стекол  $\text{Er}_2\text{S}_3\text{--Ag}_{0,05}\text{Ga}_{0,05}\text{Ge}_{0,95}\text{S}_2$  з вмістом ербію – 0,12 ат%.

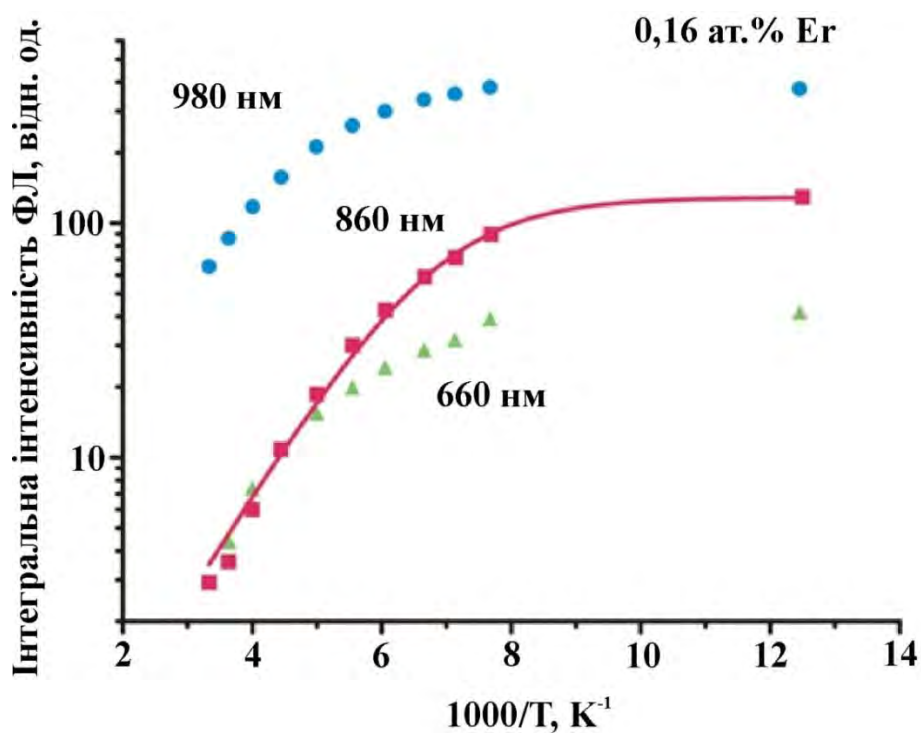


Рис. 5.6. Температурна залежність інтегральної інтенсивності ФЛ стекол  $\text{Er}_2\text{S}_3\text{--Ag}_{0,05}\text{Ga}_{0,05}\text{Ge}_{0,95}\text{S}_2$  з вмістом ербію – 0,16 ат%.

рівності (5.4) для смуги із максимумом 860 нм (рис. 5.5 - 5.7 – суцільна лінія) і обчислена відповідна енергія активації  $E_a$ , що становить  $90 \pm 6$  меВ.

Розглянемо фізичний зміст цієї величини (енергії активації) для досліджених нами стекл. Для цього звернемось до діаграми енергетичних переходів, зображених на рис. 5.4. При низьких температурах відбувається

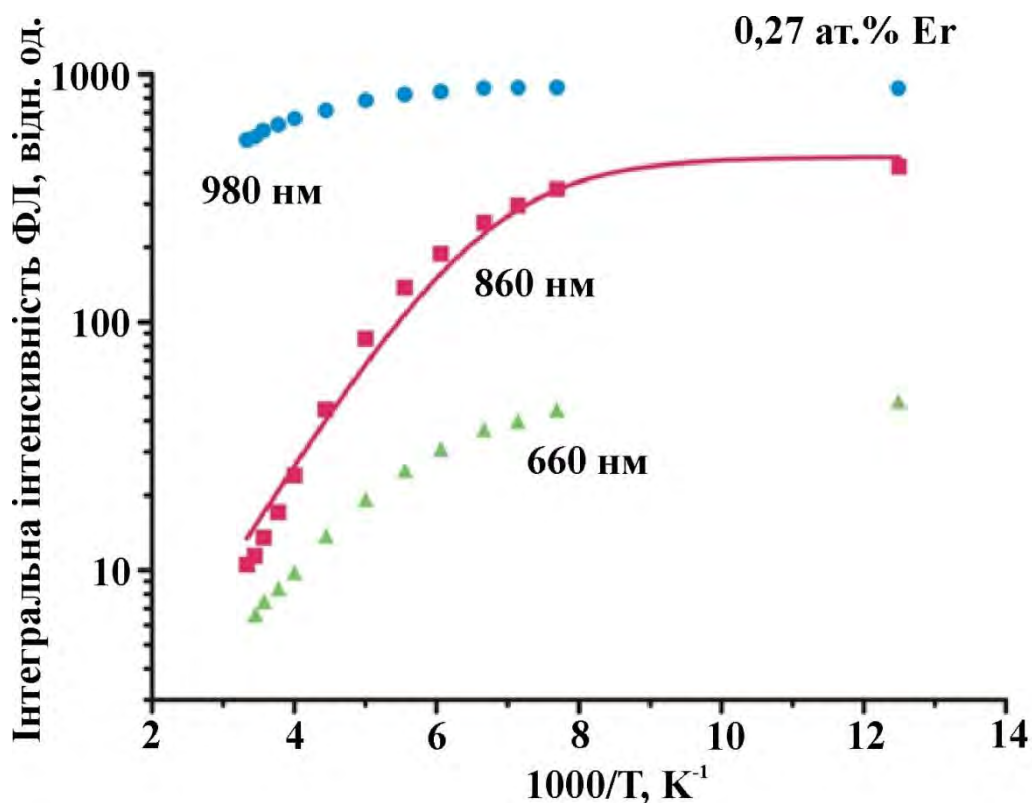


Рис. 5.7. Температурна залежність інтегральної інтенсивності ФЛ стекл  $\text{Er}_2\text{S}_3\text{--Ag}_{0,05}\text{Ga}_{0,05}\text{Ge}_{0,95}\text{S}_2$  з вмістом ербію – 0,27 ат%.

інтенсивне випромінювання при переходах  $^4\text{I}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ ,  $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$ , та  $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$  в іонах  $\text{Er}^{3+}$ . Із збільшенням температури зразків, внаслідок невеликої енергетичної відстані між станами, носії можуть активуватись із рівня  $^4\text{S}_{3/2}$  на  $^2\text{H}_{11/2}$  тим самим підсилюючи кросрелаксаційні процеси CR1 та CR2 і зменшуючи кількість іонів ербію в стані  $^4\text{S}_{3/2}$ . Такий перерозподіл концентрації збуджених станів в іонах ербію приводить до зменшення інтенсивності ФЛ із максимумом 860 нм. Отже, отримане значення ( $90 \pm 6$  меВ) добре узгоджується із енергією необхідною для переходу іонів ербію



зі стану  $^4S_{3/2}$  в стан  $^2H_{11/2}$ . На інтенсивність випромінювання червоної (660 нм) та інфрачервоної люмінесценції (980 нм) впливає активація носіїв із стану  $^4S_{3/2}$  в стан  $^2H_{11/2}$ , вплив температури на кросрелаксаційні процеси, а також зміщення краю оптичного поглинання.

Зростання температури зразків приводить до змін у співвідношенні між

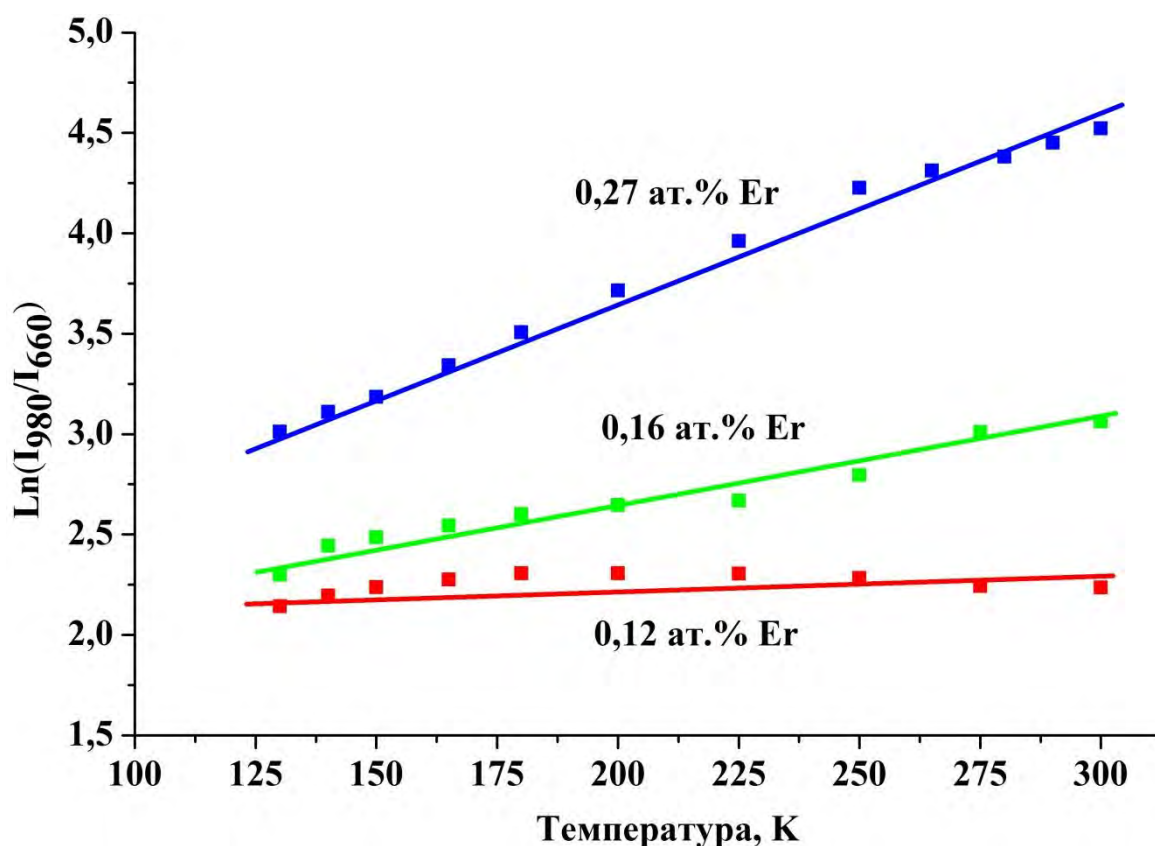


Рис. 5.8. Відношення інтегральних інтенсивностей ФЛ стекол  $Er_2S_3-Ag_{0,05}Ga_{0,05}Ge_{0,95}S_2$  з різним вмістом ербію.

інтенсивностями смуг ФЛ. Це явище має важливе значення при конструюванні сенсорних приладів. З рис. 5.8 видно, що існує лінійна залежність між відношенням  $\ln(I_{980}/I_{660})$  та температурою зразків, тому досліджені стекла в обмеженому температурному інтервалі можуть використовуватись як термічні сенсори. За нашими дослідженнями чутливість сенсорів (згідно із рис. 5.8) становить 0,01, 0,08 та 0,43  $K^{-1}$  для 0,12, 0,16 та 0,27 ат. % Er, відповідно.

## 5.2. Безконтактні оптичні термосенсиори на основі монокристалу



Отримання нових матеріалів і дослідження їх властивостей є одним із основних напрямків сучасного матеріалознавства. Введення до бінарних, тернарних сполук [122; 312; 313] легуючих домішок, зокрема РЗМ [102; 159; 252], створює передумови для виготовлення активних і пасивних середовищ в лазерній техніці та телекомунікаціях. Особливу увагу науковці приділяють властивостям кристалічних та аморфних середовищ, які здатні стабільно проявляти ФЛ високої інтенсивності та нелінійно-оптичні властивості [314; 315]. Для дослідження сцинтиляційних матеріалів, в ролі активаторів легуючої домішки, часто слугують РЗМ: Се, Nd, Pr, Er [316-318].

Промислове виробництво сучасної оптоелектронної техніки вимагає створення нового класу матеріалів, на основі яких можна виробляти безконтактні високоточні сенсиори. Відомо [112; 319], що випромінювання люмінесцентних центрів у халькогенідних напівпровідниках залежить від зміни їх температури, що є вагомим чинником для конструювання на їх основі оптичних термосенсиорів. Для цього необхідно встановити механізми випромінювальної та безвипромінювальної релаксації в люмінесцентних центрах і при різних композиційних варіаціях окреслити оптимальний склад напівпровідників із найвищою термічною чутливістю.

При збудженні ФЛ лазером із довжиною хвилі 980 нм досліджено її спектри в монокристалі  $(\text{Ga}_{54,59}\text{In}_{44,66}\text{Er}_{0,75})_2\text{S}_{300}$  (рис. 5.9, 5.10) при різних температурах 150, 200, 250 та 300 К. Як видно із цих рисунків, в спектрах проявляються інтенсивні смуги антистоксової (рис. 5.9) та стоксової (рис. 5.10) ФЛ із максимумами 805 і 1540 нм, що відповідають переходам  $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$  та  $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$  в іонах ербію, відповідно.

При збільшенні температури положення та форма смуг не змінюється, в той же час зростає інтенсивність ФЛ. Для більшості напівпровідникових матеріалів, в яких зареєстровано рекомбінаційну люмінесценцію [320], при

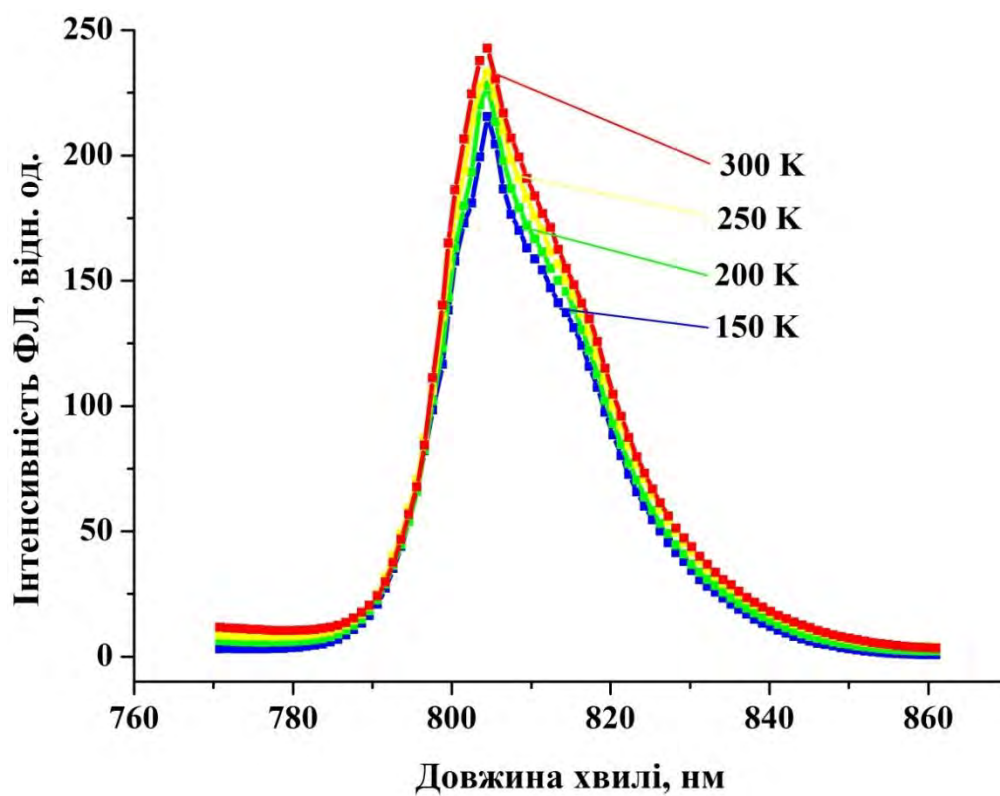


Рис. 5.9. Спектри антистоксової ФЛ монокристалу  $(\text{Ga}_{54,59}\text{In}_{44,66}\text{Er}_{0,75})_2\text{S}_{300}$  при різних температурах.

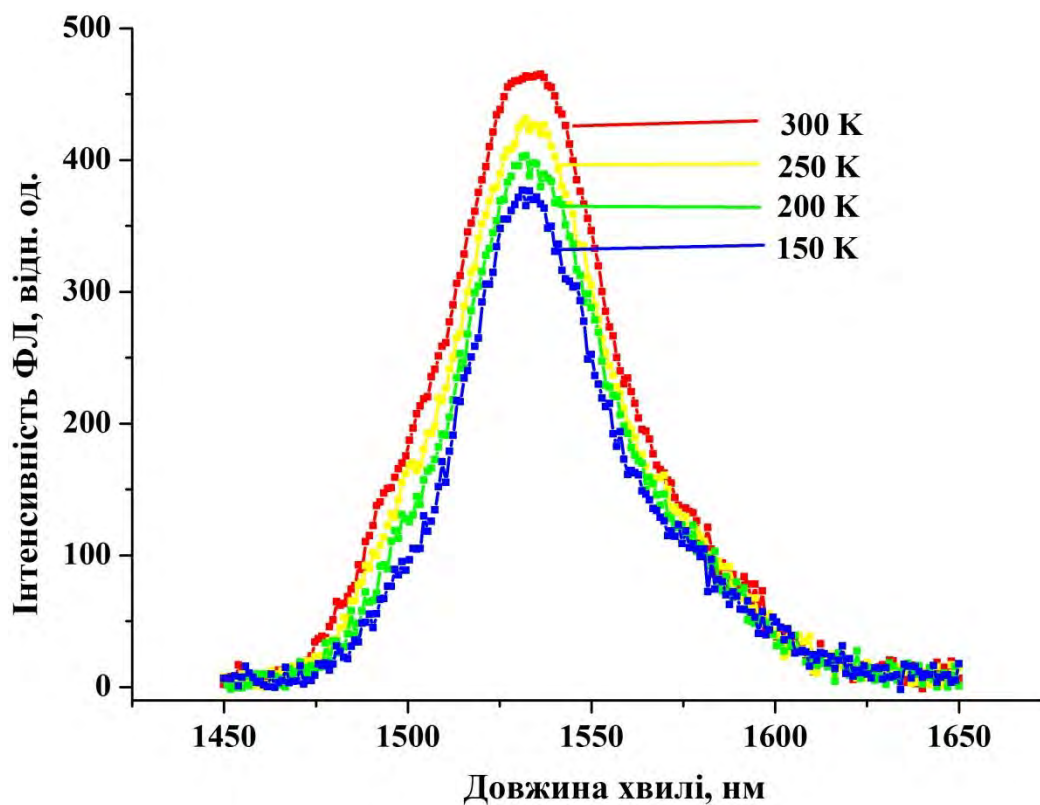


Рис. 5.10. Спектри стоксової ФЛ монокристалу  $(\text{Ga}_{54,59}\text{In}_{44,66}\text{Er}_{0,75})_2\text{S}_{300}$  при різних температурах.

підвищенні температури інтенсивність ФЛ зменшується. Водночас, в кристалах та стеклах, в яких ФЛ пов'язана із переходами всередині 4f оболонки іонів ербію, інтенсивність емісії із збільшенням температури може зростати. Це пов'язано із тим, що сусідні іони ербію знаходяться в різних збуджених станах. При підвищенні температури змінюється фононна підсистема кристалу, що сприяє процесам кросрелаксації між сусідніми іонами  $\text{Er}^{3+}$ . Якщо збуджувати кристал випромінюванням з довжиною хвилі 980 нм іони ербію при поглинанні двох фотонів переходять в стан  $^4\text{F}_{7/2}$  (рис. 5.11). З цього стану внаслідок невеликої енергетичної відстані іони  $\text{Er}^{3+}$  можуть безвипромінювально релаксувати в стан  $^2\text{H}_{11/2}$ . Завдяки кросрелаксації (CR):

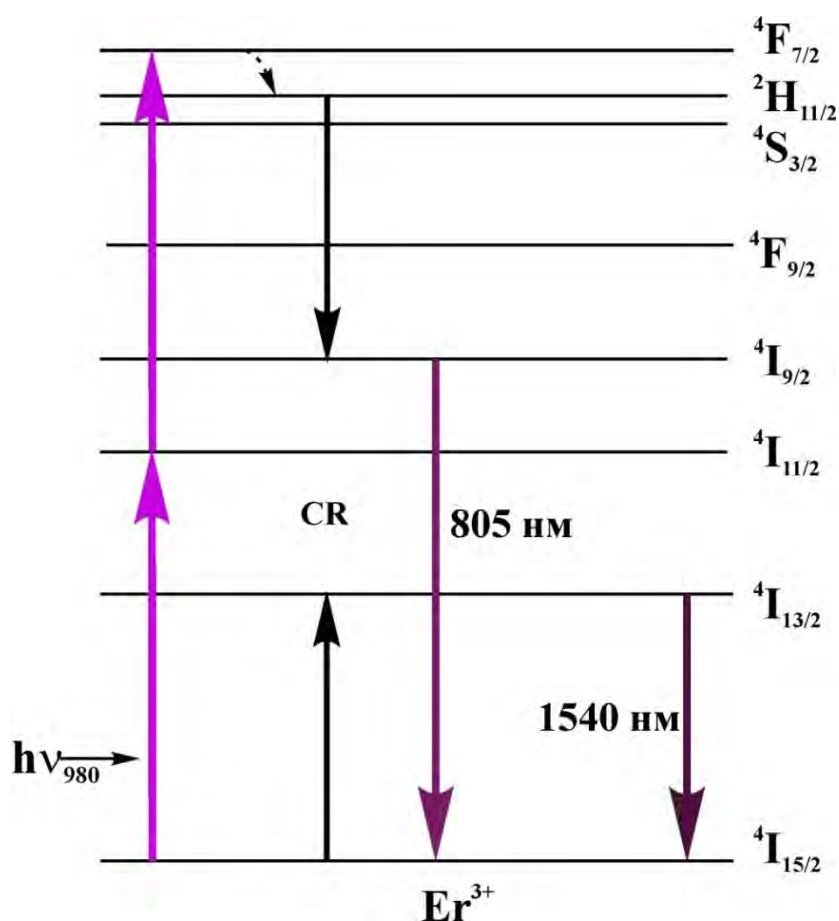
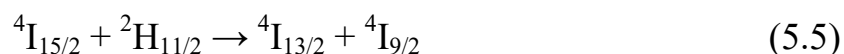


Рис. 5.11. Діаграма енергетичних рівнів в  $\text{Er}^{3+}$  іонах монокристалу  $(\text{Ga}_{54,59}\text{In}_{44,66}\text{Er}_{0,75})_2\text{S}_{300}$ .

виникають збуджені стани  $^4I_{13/2} + ^4I_{9/2}$ . Безвипромінювально перейти зі стану  $^4I_{11/2}$  в  $^4I_{13/2}$  іони ербію не можуть, внаслідок великої енергетичної відстані і порівняно низькій енергії фононів (для напівпровідників на основі сульфідів галію  $\sim 350 \text{ см}^{-1}$ ). Тому при підвищенні температури процеси обміну енергією (CR) відіграватимуть більшу роль, що сприятиме більшій концентрації іонів ербію в станах  $^4I_{9/2}$  і  $^4I_{13/2}$  і росту інтенсивності ФЛ із максимумами 805 і 1540 нм, відповідно.

На основі спектрів антистоксової та стоксової ФЛ монокристалу  $(\text{Ga}_{54,59}\text{In}_{44,66}\text{Er}_{0,75})_2\text{S}_{300}$  розрахована інтегральна інтенсивність ФЛ для максимумів 805 і 1540 нм (рис. 5.12, 5.13). Із рисунків видно, що інтегральна

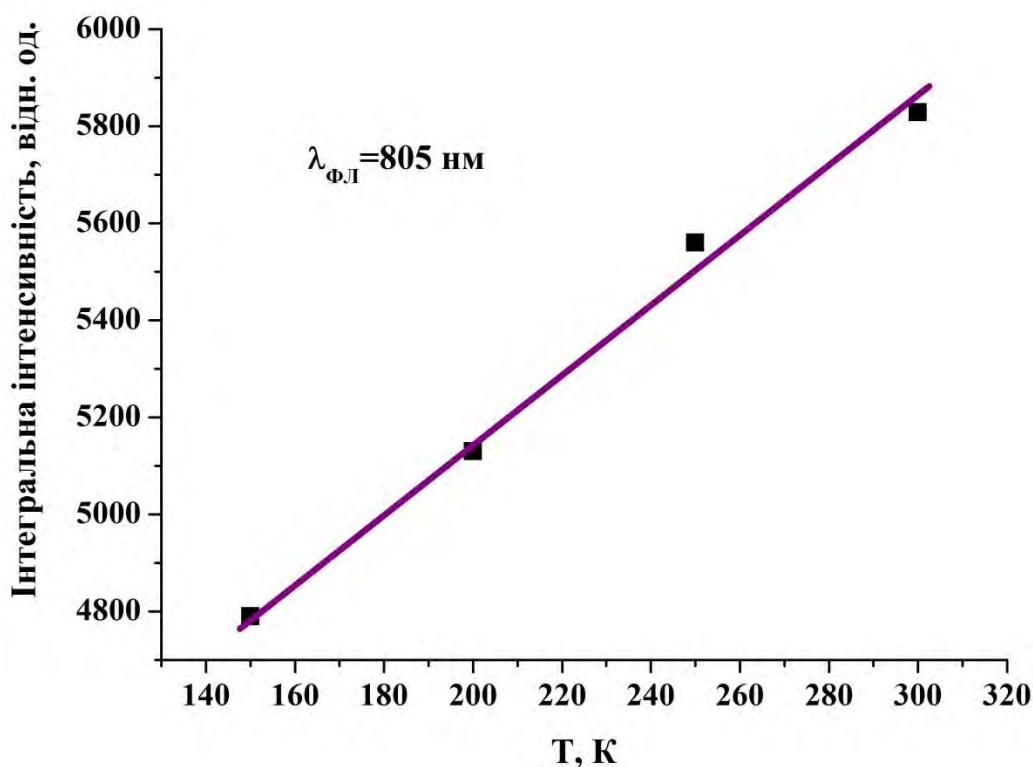


Рис. 5.12. Залежність інтегральної інтенсивності антистоксової ФЛ від температури монокристалу  $(\text{Ga}_{54,59}\text{In}_{44,66}\text{Er}_{0,75})_2\text{S}_{300}$ .

інтенсивність ФЛ лінійно залежить від температури зразка. Така залежність є підставою рекомендувати монокристал  $(\text{Ga}_{54,59}\text{In}_{44,66}\text{Er}_{0,75})_2\text{S}_{300}$  як матеріал для конструювання оптичних сенсорів температури. Із результатів

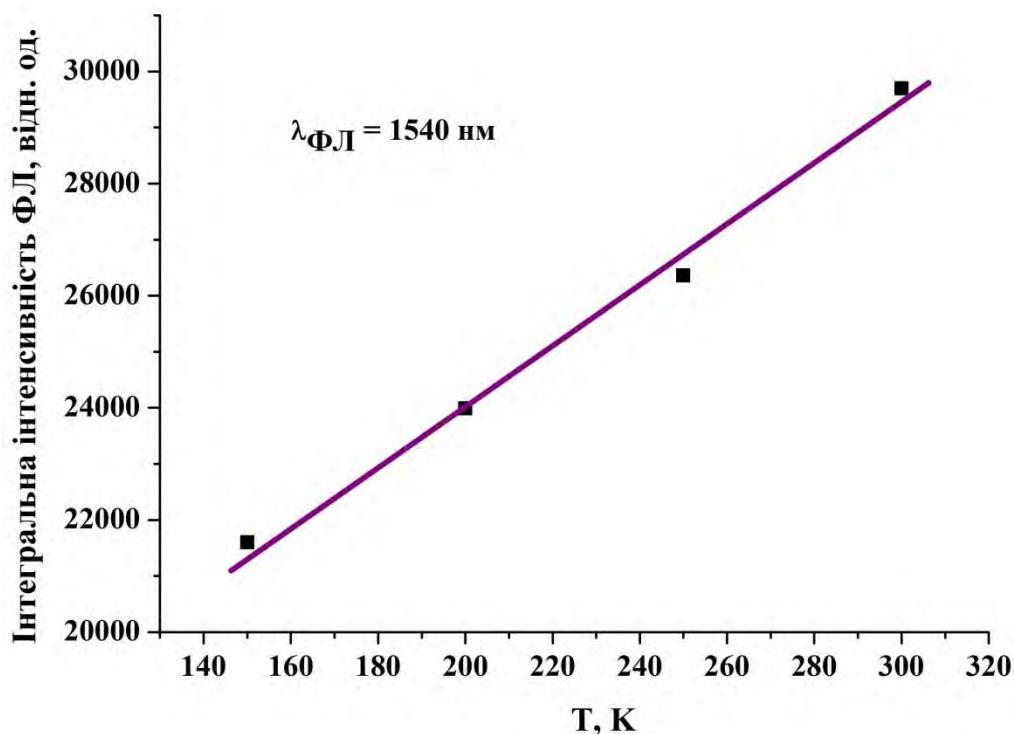


Рис. 5.13. Залежність інтегральної інтенсивності стоксової ФЛ від температури монокристалу  $(\text{Ga}_{54,59}\text{In}_{44,66}\text{Er}_{0,75})_2\text{S}_{300}$ .

залежності інтегральної інтенсивності ФЛ від температури обчислено чутливість, яка становить  $1,187 \cdot 10^{-3} \text{ C}^{-1}$  для ФЛ із максимумом 805 нм і  $1,818 \cdot 10^{-3} \text{ C}^{-1}$  – із максимумом 1540 нм. Зауважимо, що чутливість вища для ФЛ у спектральному інтервалі, який належить до робочого діапазону оптоволоконних мереж та телекомунікаційних пристроїв.

Отже, при збудженні монокристалу лазерним випромінюванням із довжиною хвилі 980 нм виникає антистоксівська (максимум 805 нм) та стоксівська (максимум 1540 нм) ФЛ. Розрахована інтегральна інтенсивність ФЛ (при 150, 200, 250 та 300 К) зі збільшенням температури зростає за лінійним законом. За результатами температурної залежності інтегральної інтенсивності ФЛ обчислено чутливість спектрів до зміни температури ( $1,187 \cdot 10^{-3} \text{ C}^{-1}$  – для максимуму 805 нм та  $1,818 \cdot 10^{-3} \text{ C}^{-1}$  – для максимуму 1540 нм). В температурному інтервалі 150 – 300 К монокристал  $(\text{Ga}_{54,59}\text{In}_{44,66}\text{Er}_{0,75})_2\text{S}_{300}$  можна рекомендувати для конструювання безконтактного оптичного термосенсора.

### 5.3. Вплив $\gamma$ -опромінення на фотолюмінесценцію монокристалу $(\text{Ga}_{54,59}\text{In}_{44,66}\text{Er}_{0,75})_2\text{S}_{300}$

Для дослідження впливу  $\gamma$ -опромінення на ФЛ монокристалу  $(\text{Ga}_{54,59}\text{In}_{44,66}\text{Er}_{0,75})_2\text{S}_{300}$  з його середньої, найменш дефектної частини, вирізалися зразки у вигляді плоскопаралельних пластин. Збудження ФЛ здійснювалось випромінюванням з  $\lambda = 532$  нм і потужністю 150 мВт. Дослідження спектрів ФЛ проводилось за допомогою монохроматора МДР-206 при кімнатній температурі. Реєстрація сигналу здійснювалася фотоприймачами на основі Si та PbS.

Опромінення кристалу проведено джерелом  $^{60}\text{Co}$  на повітрі при температурі навколишнього середовища (рис. 5.14). Середня енергія  $\gamma$ -променів становила близько 1,25 МеВ. Поглинуту дозу виміряно за допомогою пристрою VDEG2-34 SP-1. Діапазон реєстрації  $\gamma$ -випромінювання енергії варіюється в межах значень 0,05 – 3 МеВ. Зразки цього монокристалу були опромінені дозами 420, 1260, 2520 та 5040 Гр.

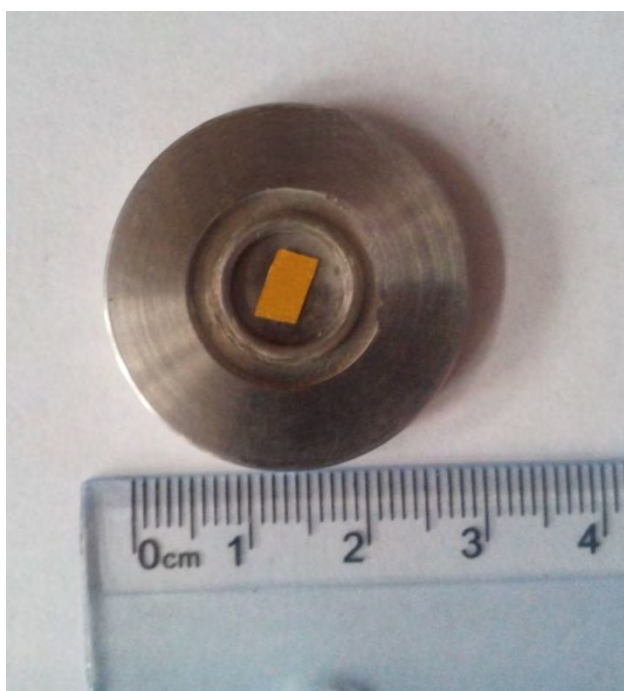


Рис. 5.14. Зображення монокристалу  $(\text{Ga}_{54,59}\text{In}_{44,66}\text{Er}_{0,75})_2\text{S}_{300}$  (оранжевий прямокутник), що знаходиться на джерелі  $\gamma$ -випромінювання ( $^{60}\text{Co}$ ).



Ми дослідили спектри ФЛ неопроміненого та  $\gamma$ -опромінених (різними дозами) зразків монокристалу  $(\text{Ga}_{54,59}\text{In}_{44,66}\text{Er}_{0,75})_2\text{S}_{300}$  (рис. 5.15, 5.16) за кімнатної температури при збудженні лазерним випромінюванням із довжиною хвилі 532 нм.

Як видно із рисунків у видимому і близькому інфрачервоному діапазонах реєструються інтенсивні смуги випромінювання із максимумом 810 і 1540 нм, що відповідає випромінюючим переходам в іонах ербію  $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$  та  $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ , відповідно. У всіх зразках частотне положення, форма та інтенсивність спектрів випромінювання зберігається і лише при найвищих дозах опромінення (2500 та 5060 Гр) інтенсивність обох смуг дещо зростає.

Для того щоб зрозуміти механізм випромінювання ми звернулись до діаграми енергетичних переходів в іонах ербію (рис. 5.17). Збуджуюче випромінювання із довжиною хвилі 532 нм переводить іони ербію із основного в збуджений стан  $^2\text{H}_{11/2}$ . Безвипромінювально релаксувати у стан  $^4\text{I}_{9/2}$ , через який відбувається випромінювання із максимумом 810 нм, іони

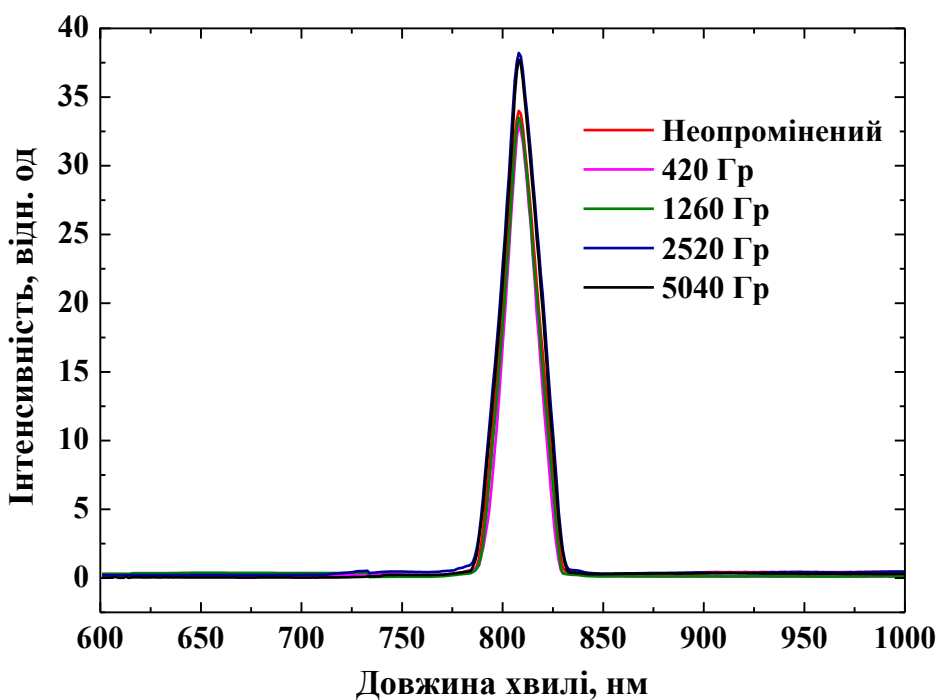


Рис. 5.15. Спектри ФЛ неопроміненого і  $\gamma$ -опроміненого різними дозами монокристалу  $(\text{Ga}_{54,59}\text{In}_{44,66}\text{Er}_{0,75})_2\text{S}_{300}$  в діапазоні 600 – 1000 нм.



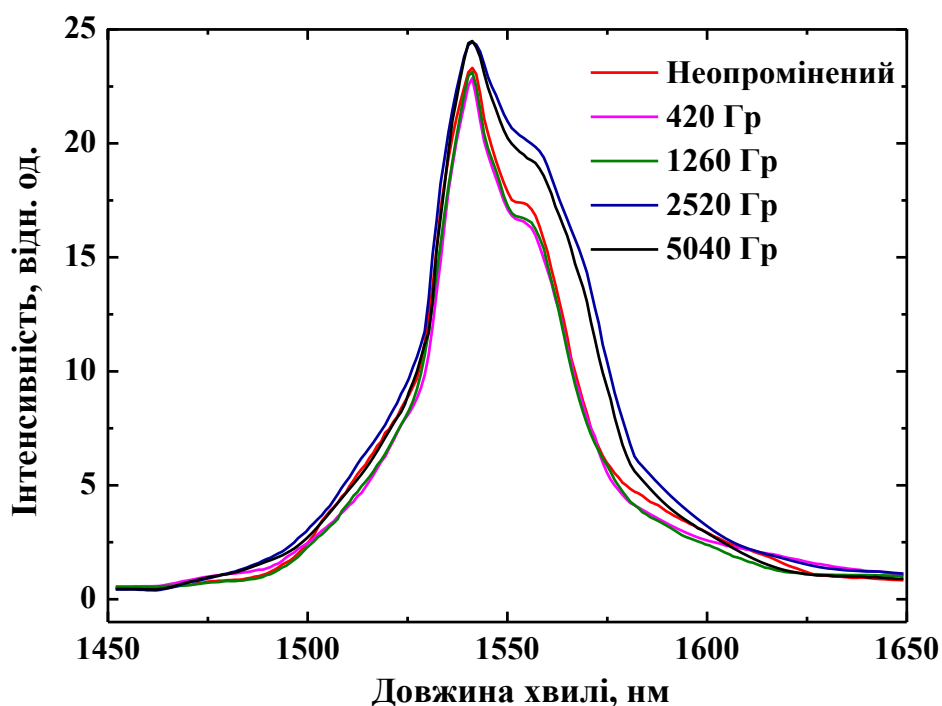
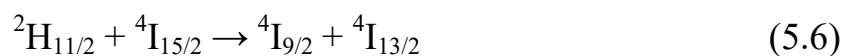


Рис. 5.16. Спектри ФЛ неопроміненого і  $\gamma$ -опроміненого різними дозами монокристалу  $(\text{Ga}_{54,59}\text{In}_{44,66}\text{Er}_{0,75})_2\text{S}_{300}$  в діапазоні 1450 – 1650 нм.

ербію не можуть, внаслідок великої енергетичної відстані між станами  $^4\text{S}_{3/2}$  –  $^4\text{F}_{9/2}$  та  $^4\text{F}_{9/2}$  –  $^4\text{I}_{9/2}$ . Отже, реалізація збуджених станів  $^4\text{I}_{9/2}$  може відбуватись тільки за участю кросрелаксаційного процесу CR1 (рис. 5.17).

Кросрелаксація проходить між сусідніми іонами ербію, які знаходяться в стані  $^2\text{H}_{11/2}$  і  $^4\text{I}_{15/2}$ , внаслідок чого перший іон ербію переходить в стан  $^4\text{I}_{9/2}$ , а другий в стан  $^4\text{I}_{13/2}$  згідно із формулою:



Як видно із діаграми (рис. 5.17), при такому механізмі збудження / випромінювання велика кількість іонів ербію переходить в збуджені стани  $^4\text{I}_{9/2}$ ,  $^4\text{I}_{13/2}$  через які відбувається люмінесцентне випромінювання. Крім того, ми вважаємо, що при високих дозах  $\gamma$ -опромінення (2500 та 5060 Гр) генерується значна концентрація дефектів кристалічної ґратки і фононний спектр кристалу стає корельованим з його густиною фонних станів, що суттєво збільшує ймовірність знаходження фононів з енергією та імпульсом, які необхідні для кросрелаксації між

сусідніми іонами ербію. Таким чином, інтенсивність ФЛ при високих дозах опромінення зростає, що ми і спостерігаємо на рис. 5.15 та 5.16.

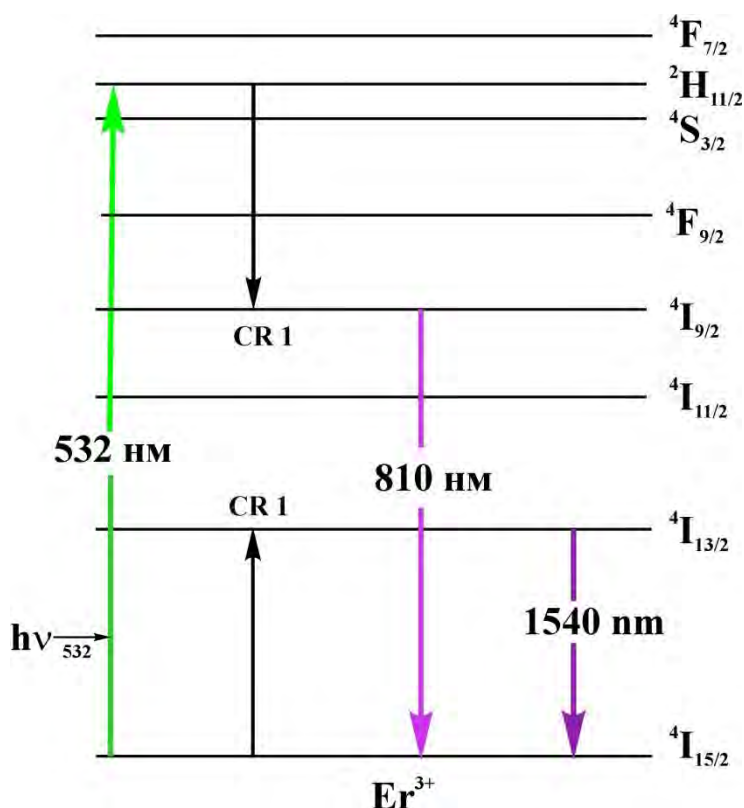


Рис. 5.17. Діаграма енергетичних рівнів в іонах ербію монокристалу  $(\text{Ga}_{54,59}\text{In}_{44,66}\text{Er}_{0,75})_2\text{S}_{300}$  та випромінювальних переходів при збудженні випромінюванням з  $\lambda=532$  нм.

На відміну від дослідженого монокристалу, в сульфідних склоподібних сплавах [102, 252] спостерігається велика кількість смуг випромінювання, але з меншою інтенсивністю. Це пов'язано з тим, що іони ербію в стеклах можуть займати декілька позицій і з кожної можемо фіксувати фотолюмінесцентне випромінювання. Також в стеклах під впливом  $\gamma$ -опромінення [267] змінюється механізм люмінесцентного випромінювання. В монокристалі  $(\text{Ga}_{54,59}\text{In}_{44,66}\text{Er}_{0,75})_2\text{S}_{300}$  значних змін у спектрах люмінесценції під впливом  $\gamma$ -опромінення не зареєстровано, що визначає його перевагу в радіаційній стійкості для можливого застосування в оптоелектронній техніці.

#### 5.4. Нелінійні та фотоіндуковані п'єзооптичні ефекти в $\gamma$ -опроміненому монокристалі $(\text{Ga}_{54,59}\text{In}_{44,66}\text{Er}_{0,75})_2\text{S}_{300}$

Значну увагу науковці приділяють властивостям кристалічних та аморфних середовищ, які здатні стабільно проявляти ФЛ високої інтенсивності та нелінійно-оптичні властивості під дією на них радіації [314; 315]. Механізми люмінесцентного випромінювання і нелінійно-оптичні ефекти найбільше чутливі до  $\gamma$ -променів, внаслідок їх високої проникної здатності. Тому створення радіаційно-стійких матеріалів є одним із основних завдань радіаційної фізики та хімії твердого тіла і впровадження їх для космічних технологій оптоелектронної техніки.

Опромінення кристалу проведено джерелом  $^{60}\text{Co}$  за методикою описаною в попередньому параграфі. Крім того, ми вимірювали радіальний розподіл кількості  $\gamma$ -квантів джерела (залежність кількості  $\gamma$ -квантів джерела від відстані до його центра) в двох взаємноперпендикулярних напрямках. Час експозиції при реєстрації  $\gamma$ -квантів становив 300 с. Кожне вимірювання проводилось з п'ятикратним повторенням і усередненням, зареєстрованих  $\gamma$ -квантів. Результати вимірювань подано в таблиці 5.1:

Таблиця. 5.1

Радіальний розподіл  $\gamma$ -квантів радіоактивного джерела  $^{60}\text{Co}$

	Відстань від центра, мм				
Напрямок	-4	-2	0	+2	+4
X	6315	6523	6768	6627	6555
Y	6200	6468		6589	6393

Як бачимо із таблиці 5.1, найвища інтенсивність випускання  $\gamma$ -квантів зареєстровано в центрі джерела і тенденційно зменшується при віддаленні від нього. Цей факт може обумовлювати нерівномірний розподіл радіаційно-індукованих дефектів в кристалі, що особливо впливатиме на його нелінійно-оптичні властивості.

На відміну від матеріалів, які використовують тільки отримання ефективної ФЛ, в цьому дослідженні ми пропонуємо багатофункціональні матеріали. Зокрема, матеріал, якому додатково притаманна висока фотоіндукована нелінійна оптична чутливість. При дослідженні цих властивостей монокристалу  $(\text{Ga}_{54,59}\text{In}_{44,66}\text{Er}_{0,75})_2\text{S}_{300}$  було використано когерентні пучки лазерних променів з довжинами хвиль при 1540 і 770 нм. Довжини хвиль лазерних променів відповідають основній і подвійній частоті (за рахунок генерації другої гармоніки). Тривалість імпульсу лазерного променя становив 20 нс, діаметр – близько 3 мм (гаусової форми), а частота – 10 Гц. Для досліджуваного кристалу тривалість опромінення становила 2–3 хв. Додатково застосовувалося постійне електричне поле частотою 50 Гц і напругою близько 2 кВ. Після такого лазерного опромінення утворилась просторова решітка, яка зображена на рис. 5.18 при різних дозах опромінення.

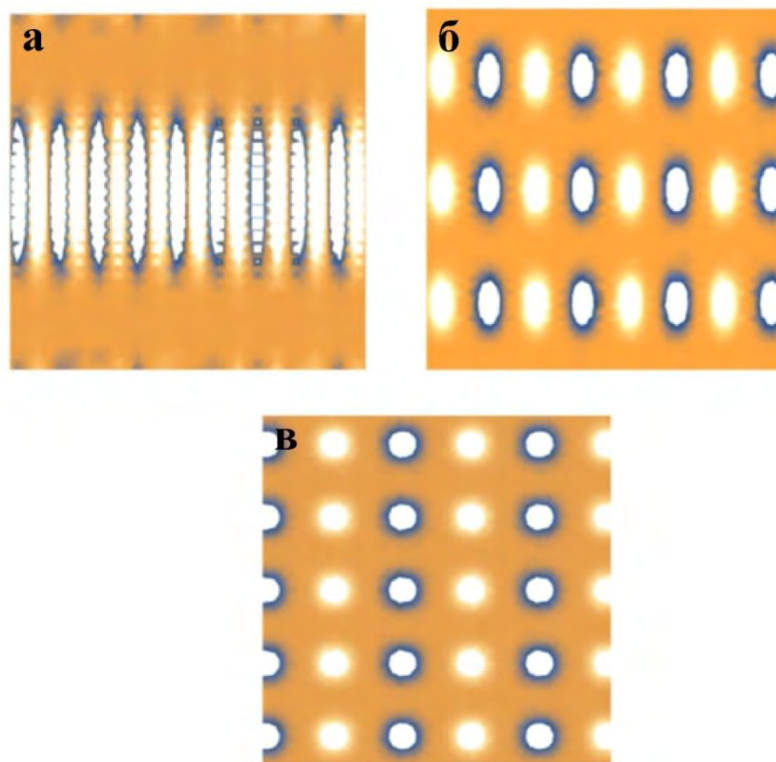


Рис. 5.18. Розрахунково-реконструйовані зміни двокольорових індукованих ґраток при однакових умовах для двоколірної лазерної обробки 1540/770 нм. (а – 1250 Гр; б – 2520 Гр; в – 5040 Гр).

Як видно з рисунка 5.18, в залежності від доз  $\gamma$ -опромінення загальний вигляд індукованих ґраток істотно відрізняється, що обумовлено просторовим розподілом дифрагованих пучків. Форми оптичних квазіінтерферометричних рефлексів, а також їхні просторові частоти також були досить різними, і вивчення генерації третьої гармоніки (рис. 5.19) показало деяку кореляцію з дозовою залежністю максимумів третьої гармоніки.

Таким чином, лазерно-індуковані біколіорні когерентні решітки можуть бути дуже важливими для розуміння особливостей нелінійно-оптичних ефектів.

При дослідженні спектрів ФЛ («Фотолюмінесценція монокристалу  $(Ga_{54,59}In_{44,66}Er_{0,75})_2S_{300}$  опроміненого  $\gamma$ -променями» рис. 5.16) максимальне значення інтенсивності ФЛ зафіксовано для дози 2520 Гр. Отже, спостерігаємо кореляцію деяких максимумів в оптоелектронних параметрах для дозових залежностей  $\gamma$ -опромінення.

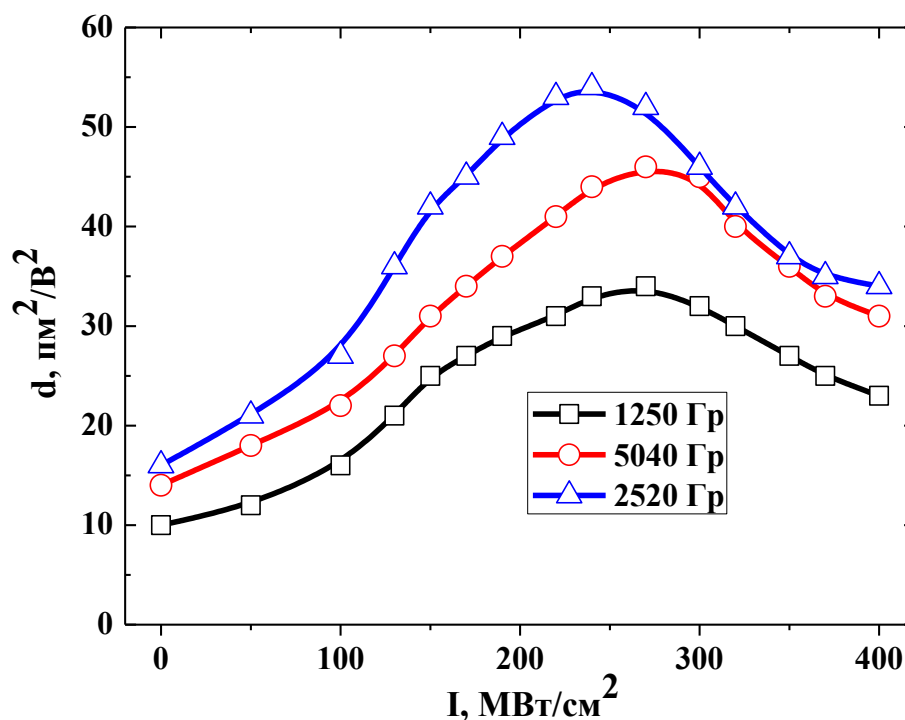


Рис. 5.19. Залежність оптичної сприйнятливості третього порядку від густини потужності збудження двоколірного Er-лазера.

Представлені результати свідчать про те, що монокристал  $(\text{Ga}_{54,59}\text{In}_{44,66}\text{Er}_{0,75})_2\text{S}_{300}$  може бути дуже чутливими до зовнішнього опромінення. Тому проведено дослідження п'єзооптичних властивостей монокристалу при різних дозах  $\gamma$ -опромінення. Отримані результати подано на рис. 5.20. Як видно з рисунку, всі зразки виявили чутливість до лазерного опромінення.

Фотоіндуковані п'єзооптичні вимірювання проводилися методом описаним в роботі [321]. Для цих досліджень використано He-Ne лазер із довжиною хвилі випромінювання 1150 нм та потужністю 25 мВт. На рис. 5.20 бачимо, що не діагональний п'єзооптичний коефіцієнт досягає насичення при фотоіндукованому лазерному освітленні з інтенсивністю близько 150–200 МВт/см<sup>2</sup>. Недіагональний п'єзооптичний коефіцієнт досягає насичення, коли інтенсивність лазерного освітлення була майже вдвічі вища – 400–450 МВт/см<sup>2</sup>. Зауважимо, що недіагональна складова п'єзооптичного тензора на порядок менша, ніж відповідна діагональна складова (рис. 5.20).

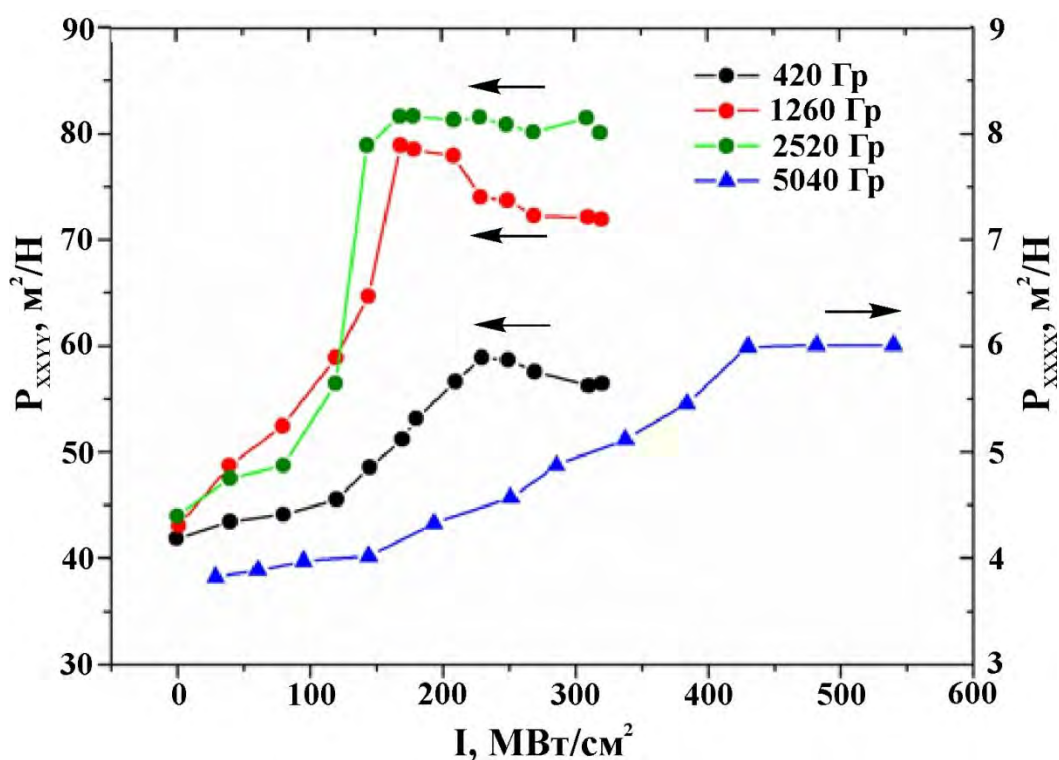


Рис. 5.20. Фотоіндуковані залежності п'єзооптичних коефіцієнтів для  $\gamma$ -опроміненого різними дозами монокристалу  $(\text{Ga}_{54,59}\text{In}_{44,66}\text{Er}_{0,75})_2\text{S}_{300}$ .

Максимальні фотоіндуковані зміни п'єзооптичних коефіцієнтів спостерігались у зразках опромінених  $\gamma$ -променями дозою 2520 Гр.

Досліджуваний фотоіндукований ефект зникає відразу ж після припинення фотообробки. Додавання Er призводить до збільшення неупорядкованості в межах далекого порядку кристалу. Згодом, це призводить до змін ефективної взаємодії з фононною підсистемою. Таке явище може виявити нову можливість знаходження ефективного і дуже чутливого інструменту для досліджень  $\gamma$ -опромінених кристалів з використанням еластооптики. Як слідує з рис. 5.20, методика фотоіндукованої п'єзооптики є чутливою до  $\gamma$ -опромінення, тому досліджені зразки можна використовувати як сенсори радіації. Крім того, Er-легування кристалів призводить до різних залежностей п'єзооптичних коефіцієнтів від фотоіндукованої густини потужності лазерного збудження. Зауважимо, що одночасний вплив двох чинників:  $\gamma$ -опромінення та біколірної лазерної обробки зразків відіграють основну роль у виникненні фотоіндукованого п'єзооптичного ефекту.

### **5.5. Люмінесценція неопроміненого та $\gamma$ -опроміненого монокристалу $(\text{Ga}_{69,75}\text{La}_{29,75}\text{Er}_{0,5})_2\text{S}_{300}$**

Як вже зазначалось вище, в останні роки зростає інтерес науковців до монокристалічних та склоподібних халькогенідів, які леговані РЗМ [322; 323]. Використання цих матеріалів в оптоелектронних приладах, таких як інфрачервоні джерела світла [275], ап-конвертори [197], оптичні підсилювачі [296], сенсори температури [252; 324] та радіації [276; 278] стимулювало інтенсивне дослідження оптичних та фотоелектричних властивостей. Серед них найбільше вивчають матеріали, які мають широке «вікно прозорості» у видимому та близькому інфрачервоному діапазонах спектру [325]. Висока розчинність РЗМ [119; 235] в аморфній та кристалічній матрицях сплаву, низька енергія фононів [102; 149], висока інтенсивність ФЛ випромінювання та стійкість до дії агресивних середовищ дозволили

сульфідним кристалам і стеклам стати необхідним матеріалом для створення оптоелектронних приладів, які працюють у видимому та близькому ІЧ діапазонах.

У халькогенідному склі порівняно із Er-легованими монокристалічними напівпровідниками ФЛ проявляє велику кількість смуг у видимому та близькому ІЧ діапазонах [119; 267], що пов'язано із можливістю РЗМ займати декілька позицій в аморфній матриці. Монокристали характеризуються високою інтенсивністю ФЛ, але меншою кількістю смуг випромінювання [197; 278] у порівнянні з склоподібними сплавами. Тому, особливо цікаві дослідження монокристалічних халькогенідів, леговані РЗМ, які проявляють високу інтенсивність вузьких смуг ФЛ у видимому та близькому ІЧ діапазонах.

Особливий інтерес викликає радіаційна стійкість халькогенідних монокристалів щодо впливу  $\gamma$ -опромінення на їх оптичні властивості. Із літературних джерел відомі дослідження спектрів оптичного поглинання  $\gamma$ -опромінених деяких типів стекол [310; 326; 327]. Проте мало робіт присвячено вивченню впливу  $\gamma$ -опромінення на утворення дефектів, які призводять до зміни люмінесцентних властивостей напівпровідникових матеріалів легованих ербієм. Такі дослідження важливі для розробки сучасних космічних технологій при конструюванні оптоелектронних приладів, які працюють під впливом радіації.

Спосіб вирощування монокристалу  $(\text{Ga}_{69,75}\text{La}_{29,75}\text{Er}_{0,5})_2\text{S}_{300}$  обраний на основі діаграми стану системи  $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{--La}_2\text{S}_3$  [125]. З отриманих термограм зразка по кривих охолодження визначали температуру переохолодження, яка становила 70 К. Синтез зразка стехіометричного складу  $(\text{Ga}_{69,75}\text{La}_{29,75}\text{Er}_{0,5})_2\text{S}_{300}$  проводили при 1200 К у контейнері з графітізованими стінками. Процес росту проходив у вертикальній двозонній печі (детально процес описано у розділі «*Вирощування монокристалів*»).

Отримано монокристал жовто-сірого кольору, діаметром 13 мм і довжиною 22 мм (рис. 5.21). З монокристалу виготовлені проби та знята



дифрактограма (крок сканування –  $0,05^\circ$ , час експозиції – 4 сек.), яка показала відсутність інших фаз (рис. 2.17).



Рис. 5.21. Зображення вирощеного монокристалу  $(\text{Ga}_{69,75}\text{La}_{29,75}\text{Er}_{0,5})_2\text{S}_{300}$ .

Вимірювання спектрів оптичного поглинання та ФЛ проводилось за стандартною методикою синхродетектування (описано в розділі «*Методи дослідження багатокомпонентних кристалічних сполук та склоподібних сплавів*»). Для дослідження спектру поглинання зразок готувався у вигляді плоскопаралельної пластини товщиною 0,8 мм. Збудження ФЛ здійснювалось лазерним випромінюванням із  $\lambda=532$  нм.

Для дослідження вирізались зразки із центральної, найменш дефектної, частини монокристалу. Опромінення кристалу проводилося джерелом  $^{60}\text{Co}$  на повітрі при температурі навколишнього середовища. Поглинута доза в двох різних зразках, виміряна з використанням пристрою VDEG2-34 SP-1, складала 1000 та 5000 Гр, відповідно.

При кімнатній температурі в діапазоні 400 – 1020 нм досліджено спектр ФЛ неопроміненого та  $\gamma$ -опроміненого дозами 1000 та 5000 Гр монокристалу  $(\text{Ga}_{69,75}\text{La}_{29,75}\text{Er}_{0,5})_2\text{S}_{300}$  (рис. 5.22-5.24). В спектрах зареєстровано три інтенсивні смуги з максимумами 810, 850 та 980 нм, а також мало інтенсивну смугу з максимумом – 655 нм, що відповідають

переходам  $^4I_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ ,  $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$ ,  $^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  та  $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  в іонах  $\text{Er}^{3+}$ , відповідно.

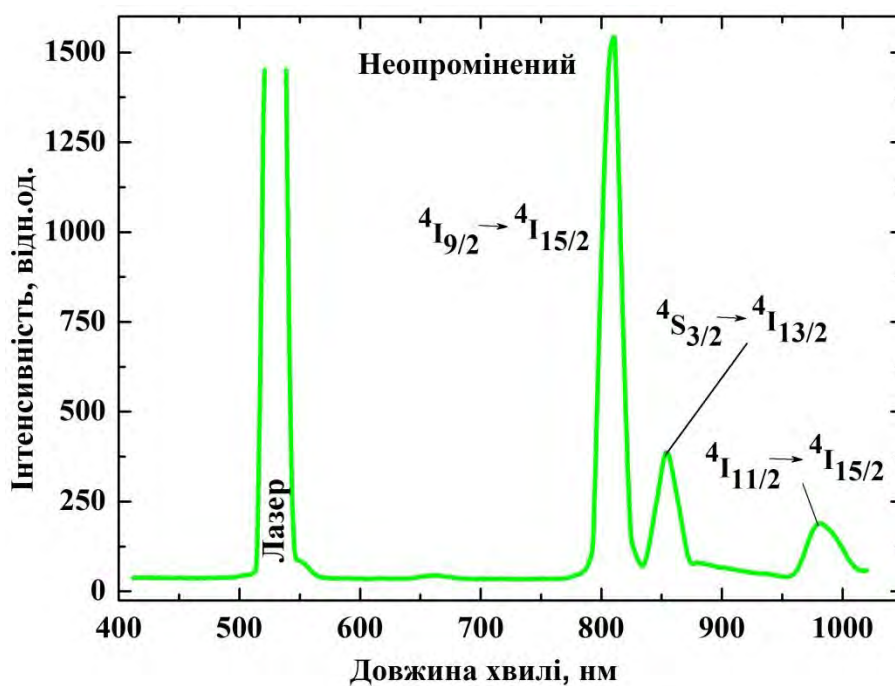


Рис. 5.22. Спектр ФЛ неопроміненого монокристалу  $(\text{Ga}_{69,75}\text{La}_{29,75}\text{Er}_{0,5})_2\text{S}_{300}$ .

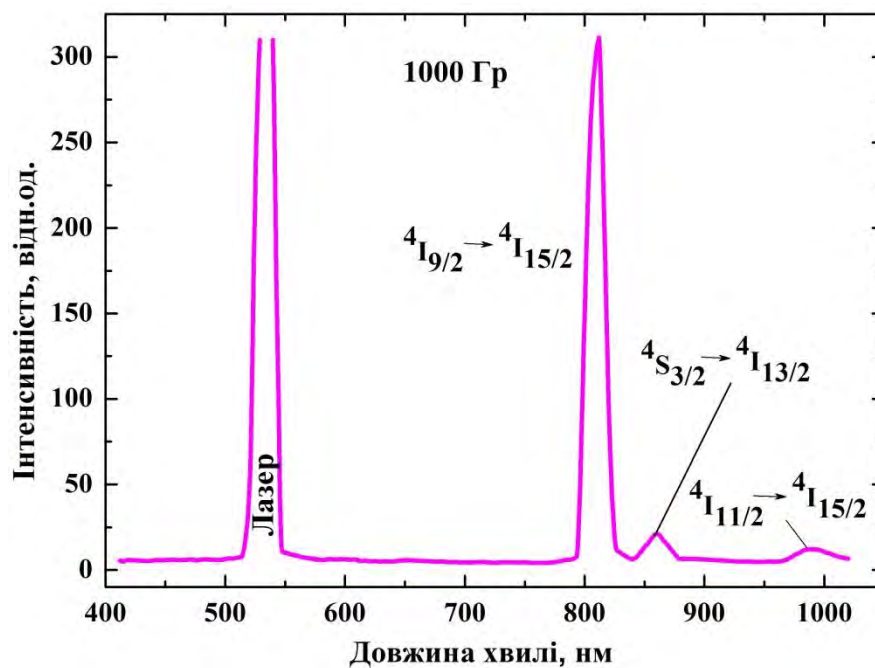


Рис. 5.23. Спектр ФЛ опроміненого монокристалу  $(\text{Ga}_{69,75}\text{La}_{29,75}\text{Er}_{0,5})_2\text{S}_{300}$  (поглинута доза 1000 Гр).

Випромінювання при 850 нм виникає внаслідок безвипромінювальної релаксації іонів ербію зі збудженого стану  $^2H_{11/2}$  у стан  $^4S_{3/2}$ . Найінтенсивніша

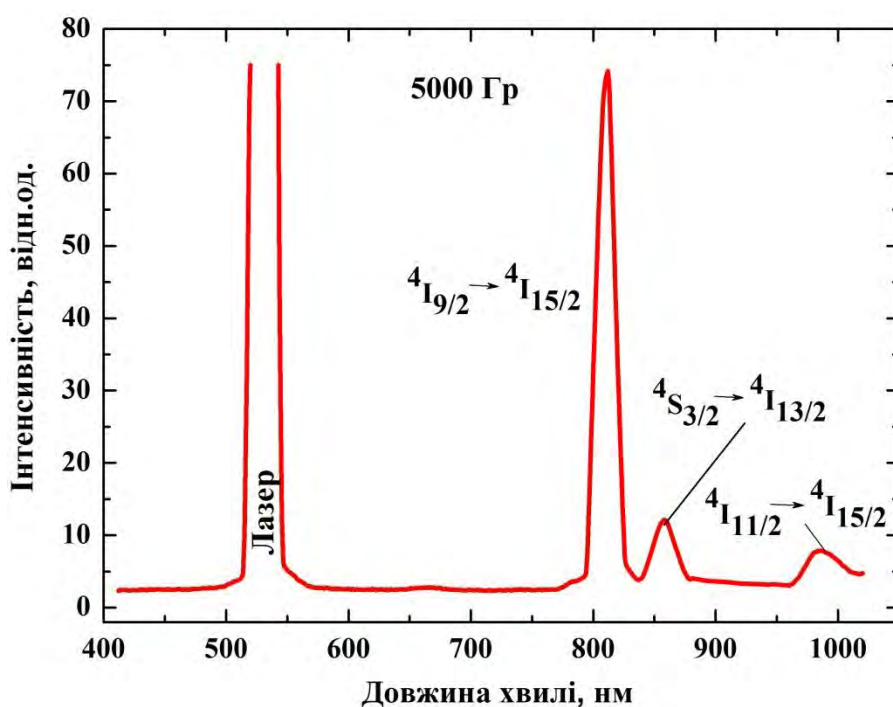
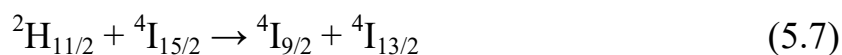
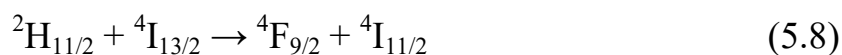


Рис. 5.24. Спектр ФЛ опроміненого монокристалу  $(Ga_{69,75}La_{29,75}Er_{0,5})_2S_{300}$  (поглинута доза 5000 Гр).

смуга ФЛ при 810 нм утворюється завдяки кросрелаксації, внаслідок якої виникає значна кількість іонів ербію в стані  $^4I_{9/2}$ :



Смути з максимумами при 980 та 655 нм утворюються теж завдяки кросрелаксаційним процесам, що представлено формулою (5.8):



Сусідні іони ербію, які знаходяться в станах  $^2H_{11/2}$  і  $^4I_{13/2}$  внаслідок обміну енергією переходять в стани  $^4F_{9/2}$  і  $^4I_{11/2}$ , відповідно. У збудженому стані  $^4F_{9/2}$  ці іони обумовлюють смугу ФЛ із максимумом 655 нм, а в стані  $^4I_{11/2}$  – смугу ФЛ із максимумом 980 нм.

Зменшення інтенсивності ФЛ при  $\gamma$ -опроміненні відбувається внаслідок утворення радіаційно-індукованих дефектів, які можуть перешкоджати ефективному обміну енергією між іонами через кросрелаксацію. Зауважимо,

що  $\gamma$ -опромінення зменшує інтенсивність ФЛ, але не змінює механізм виникнення збуджених станів та випромінювальної релаксації в іонах  $\text{Er}^{3+}$ .

Найвища інтенсивність ФЛ монокристалу  $(\text{Ga}_{69,75}\text{La}_{29,75}\text{Er}_{0,5})_2\text{S}_{300}$  (для неопроміненого та опроміненого зразків) зареєстрована в діапазоні 790 - 830 нм, що відповідає резонансним переходам  $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$  в іонах ербію. Тому було важливо дослідити спектр ФЛ, збуджуючи світлом, довжина хвилі якого відповідає цим переходам.

При збудженні лазером із довжиною хвилі 805 нм виникає антистоксова та стоксова ФЛ із максимумами 525, 545, 660, 980 та 1540 нм (рис. 5.25 та 526), що відповідають переходам  $^2\text{H}_{11/2}$ ,  $^4\text{S}_{3/2}$ ,  $^4\text{F}_{9/2}$ ,  $^4\text{I}_{11/2}$ ,  $^4\text{I}_{13/2}$  в

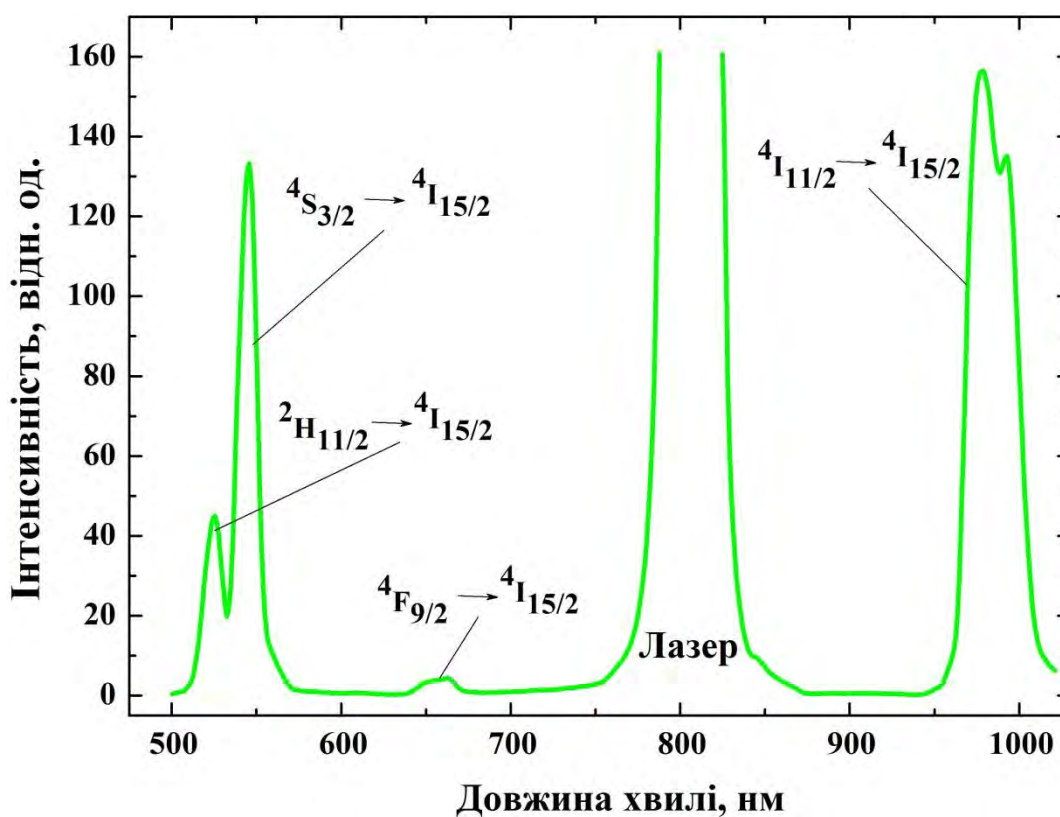


Рис. 5.25. Спектр ФЛ монокристалу  $(\text{Ga}_{69,75}\text{La}_{29,75}\text{Er}_{0,5})_2\text{S}_{300}$  в діапазоні 500 – 1050 нм.

іонах  $\text{Er}^{3+}$ , відповідно. Найінтенсивнішими є смуги в зеленій ділянці спектру (525, 545 нм) та інфрачервоній (980, 1540 нм).

На рис. 5.27 показана діаграма енергетичних рівнів в іонах  $\text{Er}^{3+}$ .

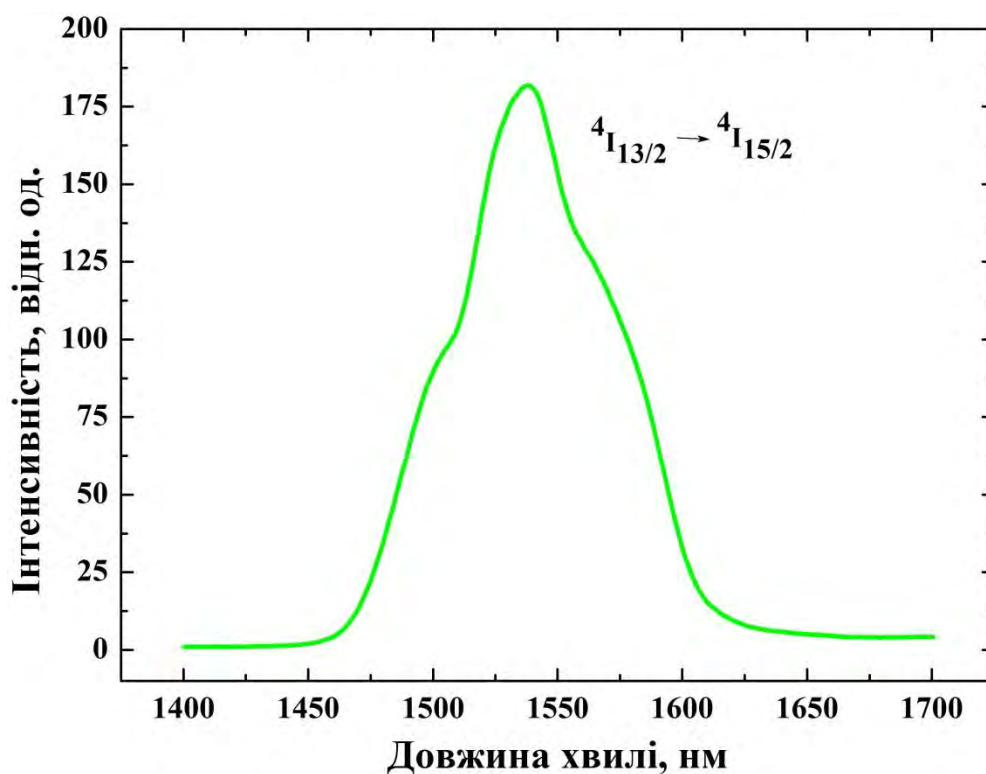


Рис. 5.26. Спектр ФЛ монокристалу  $(\text{Ga}_{69,75}\text{La}_{29,75}\text{Er}_{0,5})_2\text{S}_{300}$  в спектральному діапазоні 1400 – 1700 нм.

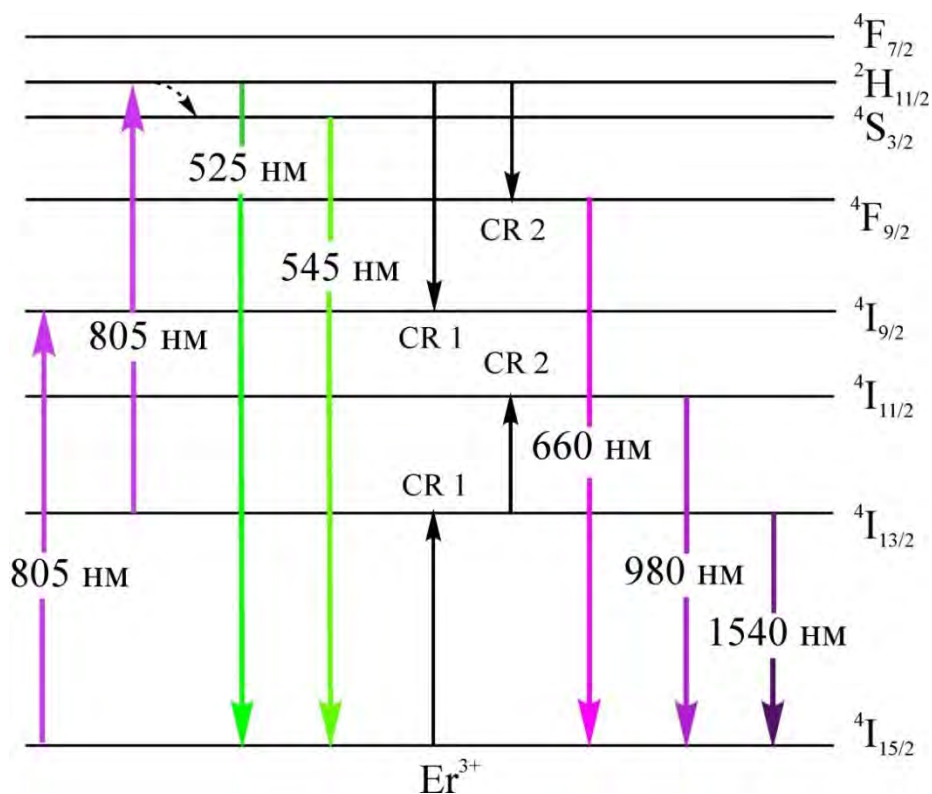


Рис. 5.27. Діаграма енергетичних рівнів в іонах  $\text{Er}^{3+}$  монокристалу  $(\text{Ga}_{69,75}\text{La}_{29,75}\text{Er}_{0,5})_2\text{S}_{300}$  та випромінювальні переходи при збудженні іонів ербію випромінюванням з  $\lambda=805$  нм.

При збудженні довжиною хвилі 805 нм іони ербію із основного стану можуть перейти в збуджений стан  $^4I_{9/2}$ . Крім того, іони ербію переходять із стану  $^4I_{13/2}$  в стан  $^2H_{11/2}$  безпосередньо поглинаючи кванти світла або через енергетичний трансфер від сусідніх іонів  $Er^{3+}$ . Внаслідок цього виникають смуги ФЛ при 525 та 545 нм, остання завдяки безвипромінювальній релаксації іонів в стан  $^4S_{3/2}$ . У нижчі енергетичні стани іони ербію безвипромінювально релаксувати не можуть, оскільки велика енергетична відстань та низька енергія фононів (для сульфідних напівпровідників становить близько  $\sim 300 - 400 \text{ см}^{-1}$ ) робить цей процес малоймовірним. Тому реалізація станів  $^4F_{9/2}$  і  $^4I_{11/2}$  через, які виникає ФЛ випромінювання при 660 і 980 нм відбувається з допомогою кросрелаксації CR 2 (формула 5.8). Крім того, інтенсивна інфрачервона смуга ФЛ із максимумом 1540 нм (рис. 5.27) виникає завдяки переведенню великої кількості іонів ербію в стані  $^4I_{13/2}$  через кросрелаксацію CR 1 (формула 5.7).

Запропонований механізм випромінювання дозволяє однозначно пояснити існування смуг антистоксової та стокової ФЛ. Висока інтенсивність «зеленої» ФЛ при збудженні лазером із довжиною хвилі випромінювання 805 нм дає підстави рекомендувати монокристал  $(Ga_{69,75}La_{29,75}Er_{0,5})_2S_{300}$ , як перетворювач інфрачервоного світла у видиме.

## 5.6. Вплив $\gamma$ -опромінення на спектри фотолюмінесценції в стеклах перерізу $Er_2S_3-Ag_{0,05}Ga_{0,05}Ge_{0,95}S_2$

Вивчення властивостей халькогенідних стекол, легованих ербієм, викликає значний інтерес, як з фундаментальної, так і з прикладної точок зору. Останнє пов'язане з унікальними характеристиками цих матеріалів, у яких інтенсивна люмінесценція [102; 103] поєднується з високою прозорістю у видимій і ближній інфрачервоній областях, що робить їх перспективними для лазерної техніки та телекомунікаційних пристроїв. Для цієї системи є важливим той факт, що внутрішньоцентрові випромінюючі переходи в іонах ербію екрановані зовнішніми електронними оболонками, які зменшують вплив склоутворюючої матриці і зовнішніх факторів на люмінесцентні



властивості стекел. Проте під впливом деяких зовнішніх чинників ( $\gamma$ -опромінення, тиску, температури і т.п.) можуть відбуватись зміни в спектрах оптичного поглинання стекел та фотолюмінесцентних властивостей у видимому та інфрачервоному спектральних діапазонах. Тому значний інтерес науковців викликає радіаційна стійкість халькогенідних стекел, які леговані ербієм.

Синтез сплавів перерізу  $\text{Er}_2\text{S}_3\text{--Ag}_{0,05}\text{Ga}_{0,05}\text{Ge}_{0,95}\text{S}_2$  та методика дослідження спектрів ФЛ описана в розділі 2. Збудження ФЛ здійснювалось лазерним випромінюванням із довжиною хвилі 980 нм. Опромінення стекел проводилось на повітрі при кімнатній температурі за допомогою  $^{60}\text{Co}$  джерела. Середня енергія  $\gamma$ -променів становила 1,25 MeV.

В цих зразках зареєстровано ФЛ з максимумами при 520, 657 і 855 і 1540 нм [102; 237; 280], які відповідають переходам  $^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ ,  $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ ,  $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$ ,  $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$  в іонах  $\text{Er}^{3+}$ , відповідно. Крім того, зареєстровано широку безструктурну смугу люмінесценції з максимумом випромінювання при 765 нм, що утворюється внаслідок накладання двох випромінюючих переходів  $^4\text{F}_{7/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$ , та  $^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$ , які на спектрі ФЛ не розділяються через невелику енергетичну відстань між рівнями  $^4\text{F}_{7/2}$  і  $^2\text{H}_{11/2}$  і великим штарківським розщепленням [102]. Виникнення такої кількості смуг випромінювання було пояснено за допомогою процесів обміну енергією, які виникають між сусідніми іонами ербію [102].

Після  $\gamma$ -опромінення стекел  $\text{Er}_2\text{S}_3\text{--Ag}_{0,05}\text{Ga}_{0,05}\text{Ge}_{0,95}\text{S}_2$  сумарною дозою 500 Гр досліджено спектри ФЛ в спектральному діапазоні 400-1700 нм (рис. 5.28, 5.29). Отримані результати свідчать про суттєвий вплив  $\gamma$ -опромінення на ФЛ. В спектрах ФЛ зникають всі вищевказані смуги випромінювання за винятком інфрачервоної смуги  $\sim 1540$  нм (рис. 5.28) та з'являється нова інтенсивна смуга з максимумом 812 нм (рис. 5.29). Необхідно зауважити, що ця смуга ( $\sim 812$  нм) спостерігається в спектрах ФЛ усіх опромінених зразках (рис. 5.29), і є результатом переходу  $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$  в

іонах  $\text{Er}^{3+}$ . Такі значні відмінності у спектрах ФЛ до і після  $\gamma$ -опромінення свідчать про зміну механізму випромінювання в склоподібних сплавах,

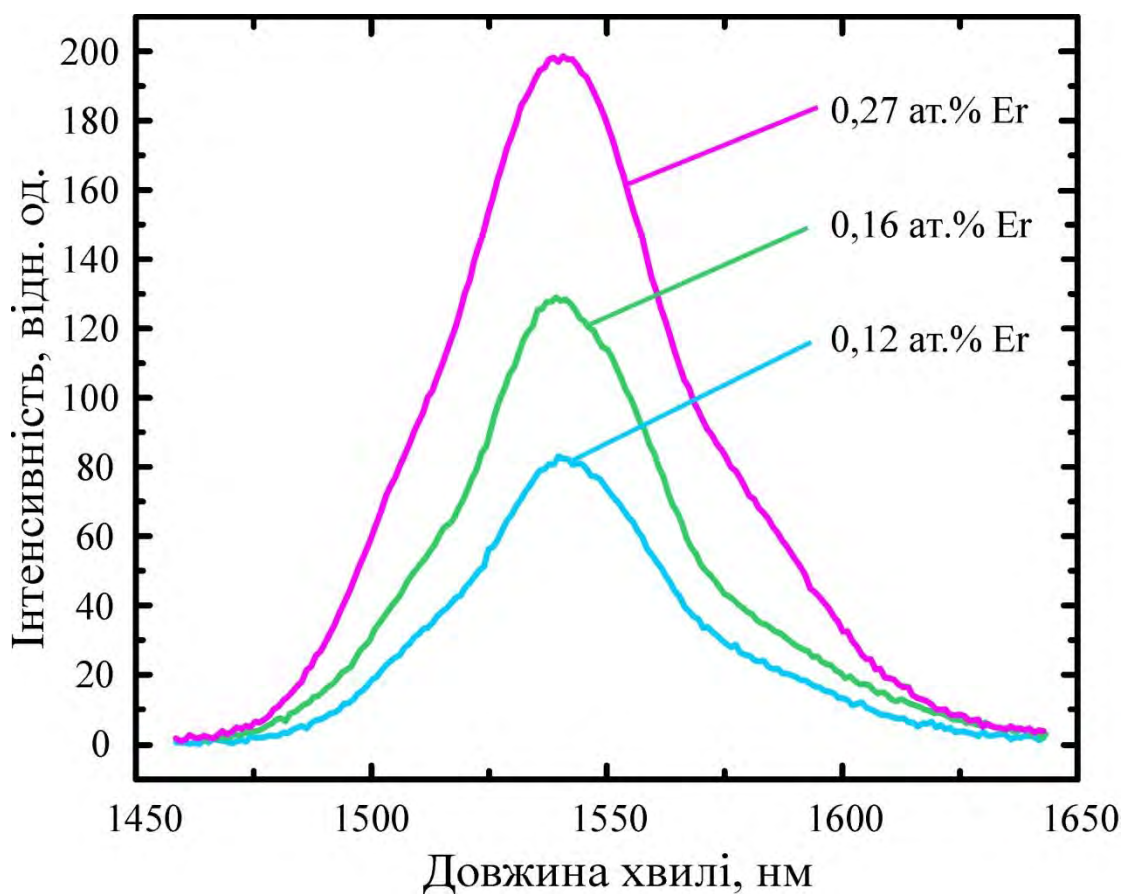


Рис. 5.28. Спектри стоксівської ФЛ склоподібних сплавів перерізу  $\text{Er}_2\text{S}_3\text{--Ag}_{0,05}\text{Ga}_{0,05}\text{Ge}_{0,95}\text{S}_2$  (поглинута доза 500 Гр).

зумовлену появою в них значної кількості радіаційних дефектів. Щоб зрозуміти їх вплив на випромінювання системи в цілому розглянемо характеристики атомної сітки стекел.

В роботах [46; 216] було показано, що інтенсивність антистоксової ФЛ суттєво залежить від положення краю фундаментального поглинання скляної матриці, сформованої на основі системи  $\text{GeS}_2\text{--Ga}_2\text{S}_3\text{--Er}_2\text{S}_3$  і є подібною, до тієї що досліджувалася нами. У працях [46; 216] показано, що при зміщенні краю фундаментального поглинання стекел у високоенергетичну сторону інтенсивність ФЛ зростає і, навпаки. Такий вплив зміни величини забороненої зони стекел на інтенсивність ФЛ, зумовленої іонами  $\text{Er}^{3+}$ , автори



пояснили збільшенням часу життя носіїв заряду на рівні  $^4S_{3/2}$  за рахунок зменшення безвипромінювальної релаксації іонів  $Er^{3+}$  та передачі енергії електронній підсистемі скляної матриці.

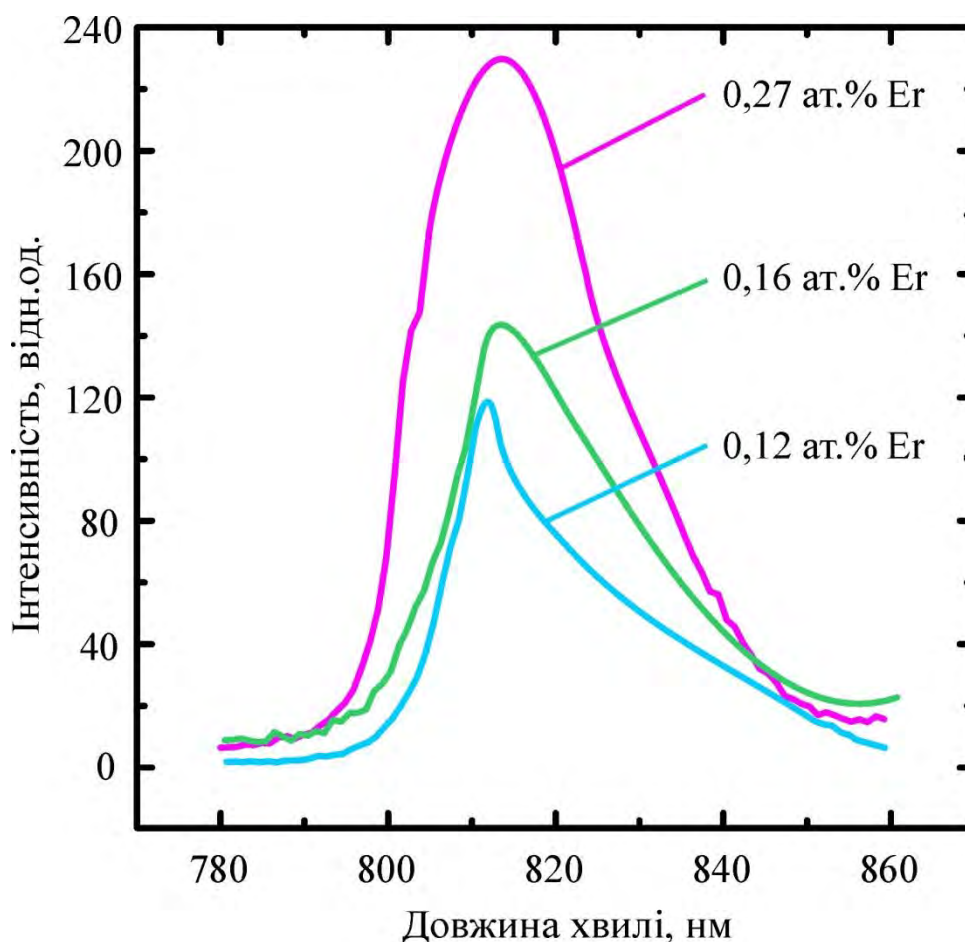


Рис. 5.29. Спектри антистоксівської ФЛ склоподібних сплавів перерізу  $Er_2S_3-Ag_{0,05}Ga_{0,05}Ge_{0,95}S_2$  (поглинута доза 500 Гр).

Зміна ширини забороненої зони матриці відбувається за рахунок перебудови атомної сітки скла. Автори робіт [46, 216] показали, що збільшення температури синтезу таких стекол призводить до зміщення краю фундаментального поглинання у низькоенергетичний бік. Дійсно, синтез при високій температурі сприяє формуванню гомеоплярних зв'язків між атомами металів  $Ge(Ga)-Ge(Ga)$ , наявність яких зменшує ширину забороненої зони системи. Водночас, збільшення в скляній матриці таких зв'язків призводить до росту інтенсивності смуги з частотою  $\sim 260-270\text{ cm}^{-1}$  в КРС спектрі [46; 216]. Як було показано в роботі [102], її інтенсивність

залежить також від вмісту ербію в матриці, а саме – мінімальна інтенсивність відповідає максимальному вмісту Er. Тому аналізуючи зміну інтенсивності цієї смуги в спектрах КРС для різних зразків, ми можемо аналізувати структурні зміни в скляній матриці, які впливають на зміщення краю фундаментального поглинання.

Для стекол перерізу  $\text{Er}_2\text{S}_3\text{--Ag}_{0,05}\text{Ga}_{0,05}\text{Ge}_{0,95}\text{S}_2$ , що містили 0,12 та 0,16 ат.% Er, які були опромінені  $\gamma$ -променями з дозами від 500 до 2000 Гр, антистоксова ФЛ повністю змінилася в порівнянні з ФЛ в неопромінених зразках. Як відомо [310; 326], опромінення стекол  $\gamma$ -променями призводить до зміщення краю фундаментального поглинання в низькоенергетичну сторону. Дійсно, в багатьох роботах показано, що  $\gamma$ -опромінення призводить до зміщення атомів у скляній матриці та появи електронних дефектів, які змінюють валентний стан атомів ґратки або домішкових атомів. Крім того,  $\gamma$ -опромінення розриває зв'язки між атомами сітки і створює тим самим шляхи для її перебудови, при цьому звільняючи систему від накопиченої в процесі її синтезу надлишкової енергії. Таким чином, саме виникнення радіаційних дефектів та наступна перебудова атомарної сітки скляної матриці призводять до зменшення ширини забороненої зони. Як було вище зазначено, зменшення забороненої зони може призводити до послаблення інтенсивності або повного гасіння ФЛ, яка пов'язана з переходами в  $\text{Er}^{3+}$ .

Водночас в спектрі ФЛ виникає нова смуга з максимумом 812 нм. Для розуміння процесів, що зумовили такі зміни в спектрі ФЛ розглянемо діаграму енергетичних рівнів в іонах ербію та шляхи їх заповнення (рис. 5.30). При збудженні ФЛ лазерним випромінюванням з довжиною хвилі 980 нм відбувається перехід іона ербію із основного  $^4\text{I}_{15/2}$  в збуджений  $^4\text{I}_{11/2}$  стан. Реалізація збудженого стану  $^4\text{F}_{7/2}$  може відбуватись так само, як і для неопромінених стекол [102], двома шляхами: при послідовному поглинанні двох фотонів  $h\nu_{980}$  або через передачу енергії збудженому іону  $\text{Er}^{3+}$  в стані  $^4\text{I}_{11/2}$  від іншого сусіднього збудженого іона  $\text{Er}^{3+}$ . Внаслідок невеликої енергетичної відстані іон ербію може безвипромінювально релаксувати зі

стану  $^4F_{7/2}$  в стан  $^2H_{11/2}$ . Як видно із діаграми, виникнення збуджених станів  $^4I_{9/2}$  та  $^4I_{13/2}$  пов'язано з кросрелаксацією CR1. Цей процес відбувається між сусідніми іонами ербію, згідно з формулою:



Зауважимо, що власне завдяки кросрелаксації CR1 в спектрі ФЛ появляються смуги з максимумами 812 та 1540 нм.

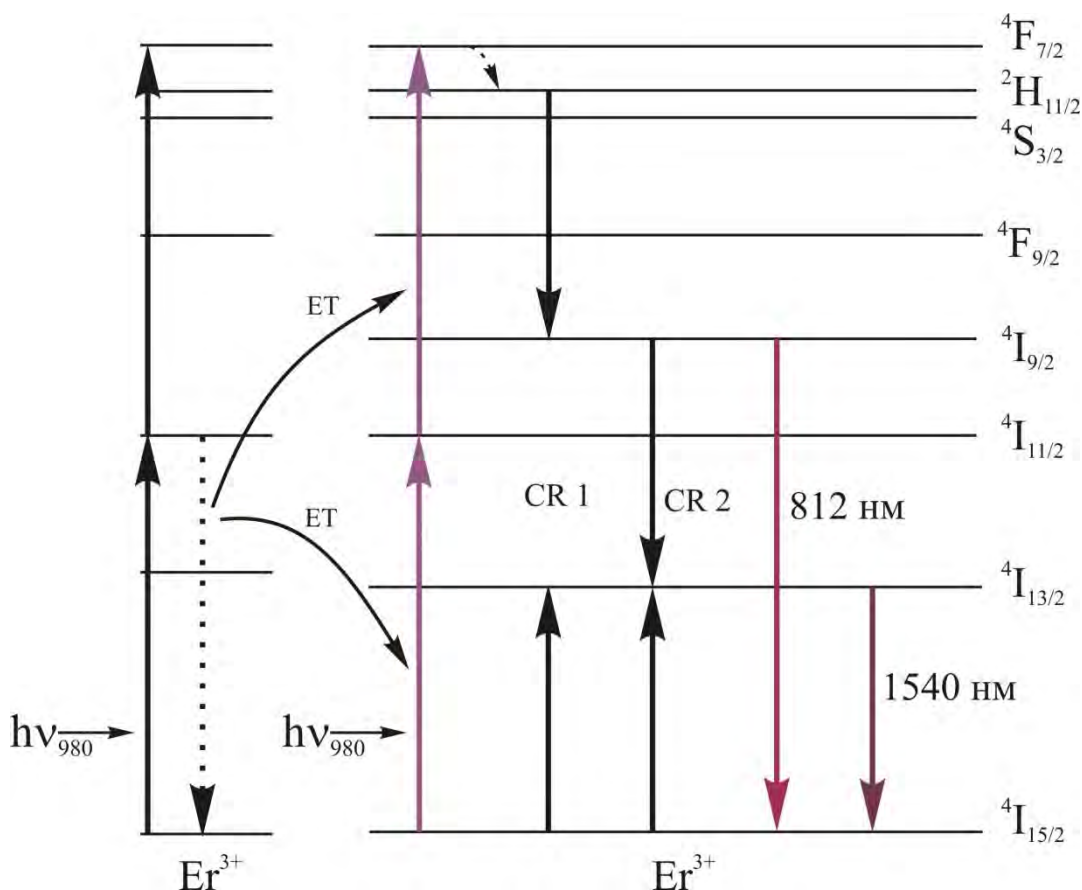
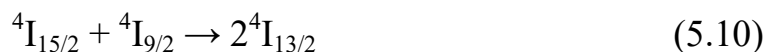


Рис. 5.30. Діаграма енергетичних рівнів та безвипромінювальних і випромінюючих переходів в іонах  $Er^{3+}$ , що реалізуються для стекел  $Er_2S_3-Ag_{0,05}Ga_{0,05}Ge_{0,95}S_2$  при збудженні їх випромінюванням з  $\lambda=980$  нм.

В зразках, що містять 0,12 та 0,16 ат.% Er, при збільшенні дози опромінення до 2000 Гр механізм випромінювання зберігається той же, що і при 500 Гр і описується моделлю зображених на рис. 5.30. Крім того, зменшується інтенсивність смуг ФЛ з максимумами 812 та 1540 нм і виникає широка смуга в інтервалі 690-790 нм (рис. 5.31 та 5.32). Зауважимо, що

зменшення інтенсивності смуг з максимумами 812 і 1540 нм відбувається на різні величини. Для смуги ФЛ із максимумом 812 нм інтенсивність випромінювання зменшується приблизно в 20 разів, а для смуги ~1540 нм – тільки в 3 рази. Вважаємо, що це пов'язано із виникненням кросрелаксації CR2:



Таким чином, завдяки процесу CR2 відбувається перехід іонів  $\text{Er}^{3+}$  з одного стану в інший, що сприяє значному зменшенню інтенсивності ФЛ із максимумом 812 нм. Зауважимо, що процес CR2 ініціюється при поглинутій дозі 2000 Гр. Це може бути пов'язано із тим, що кросрелаксація CR2 відбувається за участі фононів, що мають необхідну для цих процесів

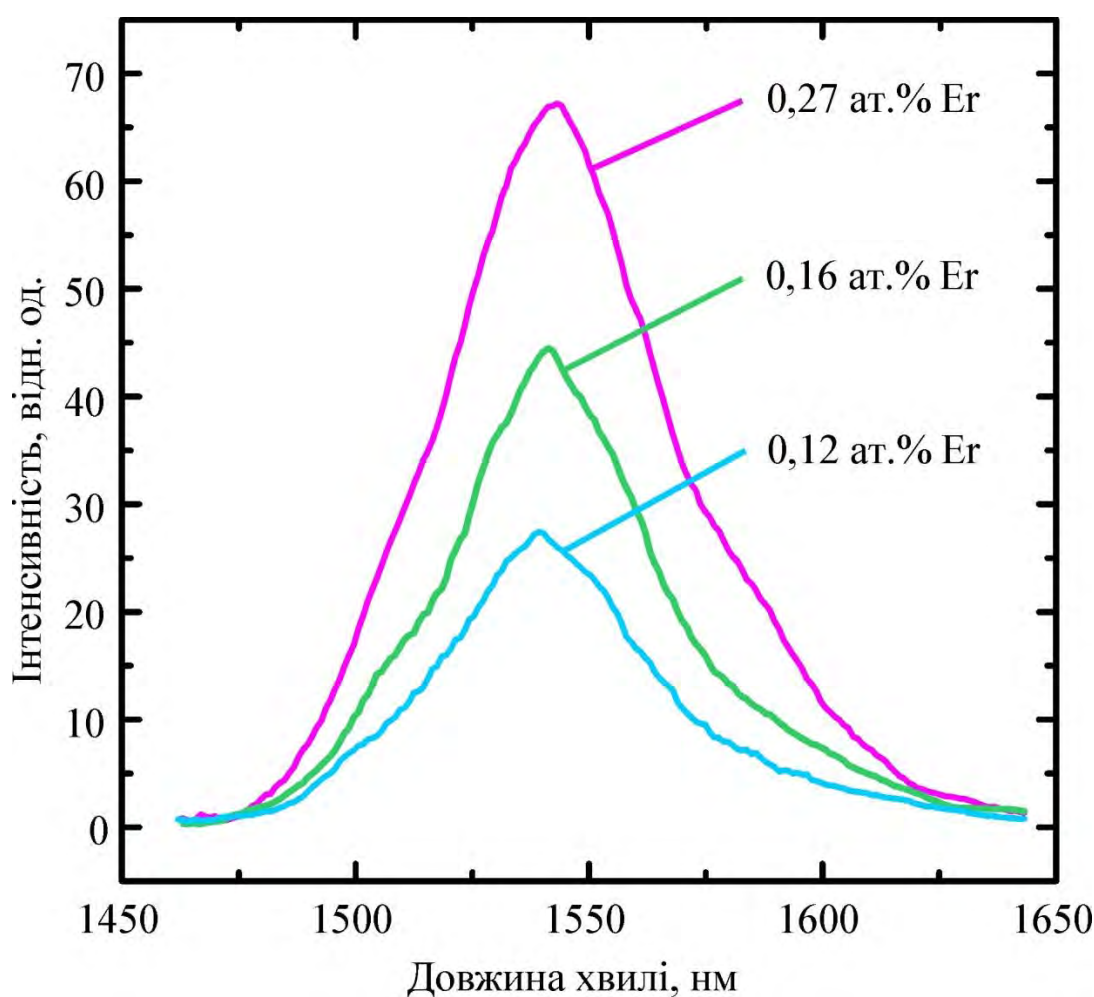


Рис. 5.31. Спектри стоксівської ФЛ склоподібних сплавів перерізу  $\text{Er}_2\text{S}_3\text{--Ag}_{0.05}\text{Ga}_{0.05}\text{Ge}_{0.95}\text{S}_2$  (поглинута доза 2000 Гр).

енергію та імпульс, і значна концентрація яких виникає тільки при високій дозі опромінення.

При збільшенні дози опромінення до 2000 Гр в зразку, що містить 0,27 ат.% Er змінюється механізм випромінювання, тому спектральний розподіл ФЛ в цьому випадку не описується моделлю, що зображена

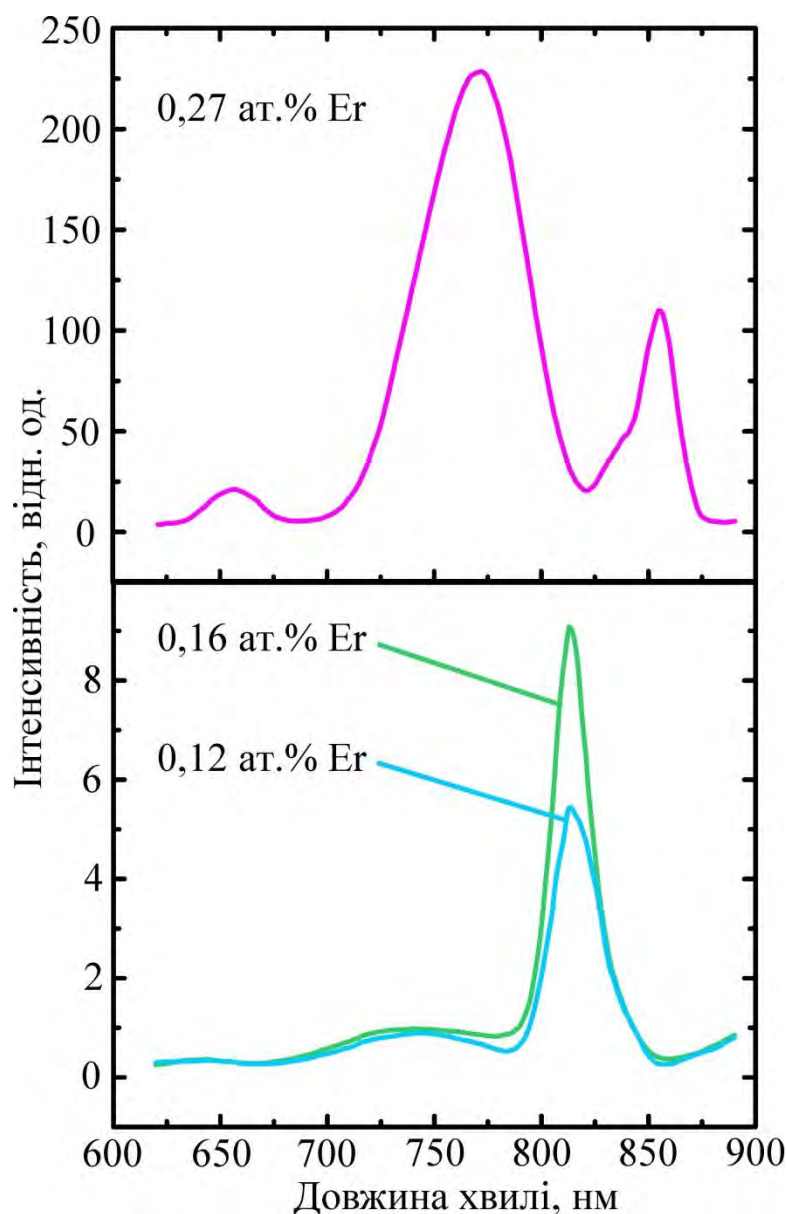


Рис. 5.32. Спектри антистоксівської ФЛ склоподібних сплавів перерізу  $\text{Er}_2\text{S}_3\text{--Ag}_{0,05}\text{Ga}_{0,05}\text{Ge}_{0,95}\text{S}_2$  (поглинута доза 2000 Гр).

на рис. 5.30. Дійсно, при збільшенні долі ербію в скляній матриці зростає її ширина забороненої зони, що, в свою чергу, сприяє появі або збільшенню

інтенсивності антистоксової ФЛ. Для цього зразка при дозі опромінення 2000 Гр механізм випромінювання стає близьким, що описаний в нашій праці [102]. Смуга ФЛ із максимумом 657 нм (на рис. 5.32 смуга найменшої інтенсивності) пов'язана із кросрелаксацією, а інші, більш інтенсивні смуги ФЛ цього зразка, не пов'язані з кросрелаксаційними процесами.

Отже,  $\gamma$ -опроміненням не тільки впливає на співвідношення інтенсивностей ФЛ, але й змінює механізм виникнення збуджених станів та випромінювальної релаксації в іонах  $\text{Er}^{3+}$ . У порівнянні з кристалічними халькогенідами (див. розділи «*Фотолюмінесценція монокристалу  $(\text{Ga}_{54,59}\text{In}_{44,66}\text{Er}_{0,75})_2\text{S}_{300}$  опроміненого  $\gamma$ -променями*» та «*Люмінесценція неопроміненого та  $\gamma$ -опроміненого монокристалу  $(\text{Ga}_{69,75}\text{La}_{29,75}\text{Er}_{0,5})_2\text{S}_{300}$* »), спектри ФЛ досліджених склоподібних сплавів виявились чутливішими до  $\gamma$ -опромінення.

### **5.7. ЕПР дефектів, індукованих $\gamma$ -опроміненням в стеклах перерізу $\text{Er}_2\text{S}_3\text{--Ag}_{0,05}\text{Ga}_{0,05}\text{Ge}_{0,95}\text{S}_2$**

Особливий інтерес викликає радіаційна стійкість кристалічних та аморфних халькогенідів щодо утворення дефектів та впливу  $\gamma$ -опромінення на оптичні властивості. Із літературних джерел відомі дослідження дефектів методом електронного парамагнітного резонансу (ЕПР) [328-330] та спектрів оптичного поглинання  $\gamma$ -опромінених деяких типів стекол [310; 326; 327]. Проте мало робіт присвячено вивченню впливу  $\gamma$ -опромінення на утворення дефектів, які призводять до зміни люмінесцентних властивостей напівпровідникових матеріалів легованих ербієм.

Дослідження радіоспектроскопічними методами процесів  $\gamma$ -індукованого дефектоутворення та характеру розподілу домішки ербію в сплавах перерізу  $\text{Er}_2\text{S}_3\text{--Ag}_{0,05}\text{Ga}_{0,05}\text{Ge}_{0,95}\text{S}_2$ , і впливу цих факторів на фотолюмінесцентні властивості халькогенідів є важливим завданням у радіаційній фізиці та хімії твердого тіла. Такі дослідження важливі для

розробки сучасних космічних технологій по конструюванню оптоелектронних приладів, які працюють під впливом радіації.

ЕПР дослідження проводились при кімнатній температурі за допомогою спектрометра "Radiopan" SE/X-2244 із 100 кГц модуляцією магнітного поля. Зі спектрів ЕПР визначались концентрація спінів  $N_s$ , величина g-фактору та ширина ліній ЕПР. Точність визначення g-фактору була  $\pm 2 \times 10^{-4}$ . Абсолютна точність визначення концентрації спінів  $N_s$  була  $\pm 50\%$ , а відносна точність визначення  $N_s$  від зразка до зразка становила  $\pm 20\%$ . Для визначення  $N_s$  використовувався реперний зразок  $\text{MgO:Cr}^{3+}$ . Експерименти по магнітній сприйнятливості проводились при кімнатній температурі за допомогою вібраційного магнітометра LDJ-9500.

### **Вимірювання ЕПР $\gamma$ -опромінених стекел**

Вперше досліджено кінетику накопичення та характеристики парамагнітних дефектів у зразках  $\gamma$ -опромінених стекел системи  $\text{Er}_2\text{S}_3\text{--Ag}_{0,05}\text{Ga}_{0,05}\text{Ge}_{0,95}\text{S}_2$ , з вмістом 0,12; 0,16 та 0,27 ат. % Er. В неопромінених зразках сигналів ЕПР не зареєстровано, тобто стартова концентрація парамагнітних дефектів є нижча від порогу їх реєстрації.

На рис. 5.33 наведено спектри ЕПР трьох зразків з концентраціями ербію 0,12; 0,16 і 0,27 ат. %, які були опромінені дозою 500 Гр. Видно, що форма спектру ЕПР є несиметричною, що потребує його спеціального аналізу. Відомо, що асиметрія ЕПР спектру у стеклах та порошках обумовлена анізотропним гамільтоніаном та усередненням поглинання по випадковим напрямкам головних осей g-тензору. Оскільки спектр реєструється як похідна від величини поглинання, то необхідно проводити усереднення по кутах функції похідної, а не функції форми спектру поглинання.

Такий аналіз було проведено за допомогою спеціально написаної нами програми шляхом усереднення по кутах  $\theta$ ,  $\varphi$  між напрямом магнітного поля та головних векторів g-тензору з головними значеннями  $g_1$ ,  $g_2$ ,  $g_3$ :



$$I(\omega) = \frac{1}{4\pi} \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi f(\omega, H, g_1, g_2, g_3, \Delta H) \sin \theta d\theta \quad (5.11)$$

для двох випадків, коли  $f(\omega, H, g_1, g_2, g_3, \Delta H)$  є похідна Лоренцевої або

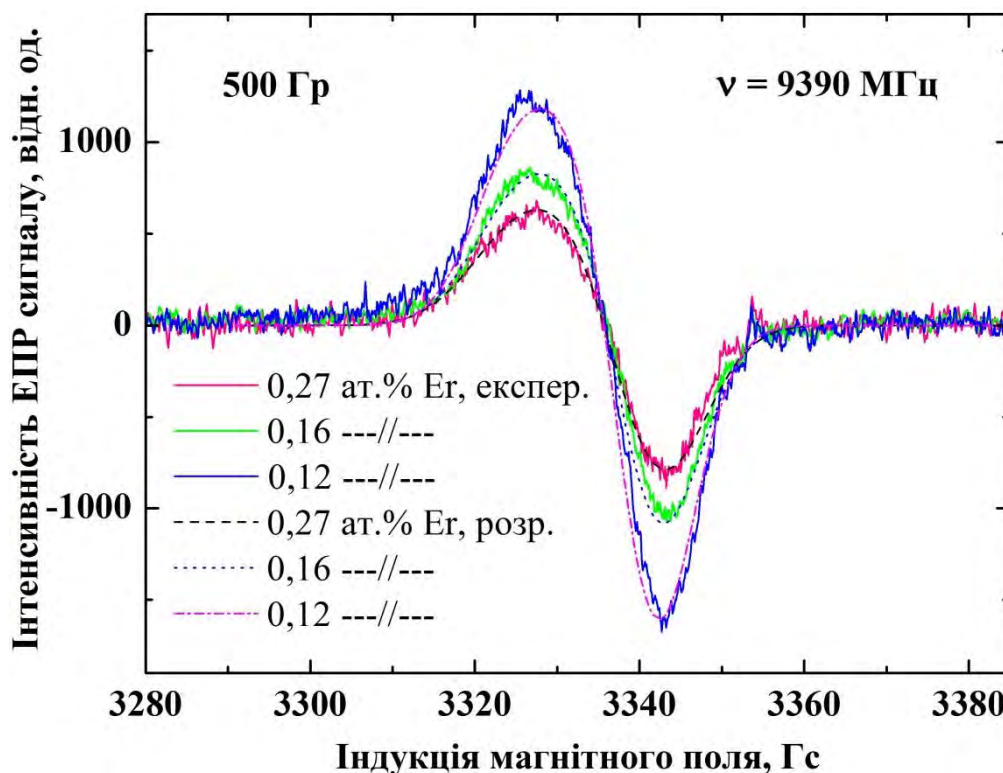


Рис. 5.33. Спектри ЕПР  $\gamma$ -опромінених склоподібних сплавів перерізу  $\text{Er}_2\text{S}_3\text{--Ag}_{0,05}\text{Ga}_{0,05}\text{Ge}_{0,95}\text{S}_2$  (поглинута доза 500 Гр). Суцільні лінії – експеримент, пунктир – теорія.

Гаусової функцій;  $\omega$  – частота НВЧ поля;  $H$  – зовнішнє магнітне поле;  $\Delta H$  – ширина функції  $f(\omega, H)$ . Варіаційними параметрами були  $g_1, g_2, g_3$  та ширина функції форми ліній  $\Delta H$ . Розрахований спектр порівнювався з експериментальним спектром похідної функції поглинання. Підгонка розрахованого спектру до експериментального проводилась методом найменших квадратів відхилень першого від другого. Встановлено, що форма лінії поглинання є Гаусовою для всіх зразків, тобто має місце неоднорідне уширення лінії ЕПР. Ширина ЕПР ліній  $\Delta H$  не є сталою, а має місце її збільшення з ростом вмісту ербію в стеклах. Для зразків з вмістом 0,12, 0,16 та 0,27 ат.% Ер  $\Delta H$  дорівнює 7,5, 8,0 та 8,5 Гс, відповідно. В рамках



єдиної процедури підгонки отримано теоретичний опис спектру (рис. 5.33, штрихові лінії) та знайдено параметри аксіально-симетричного g-тензору з  $g_{\parallel}=2,0180$  та  $g_{\perp}=2,0088$ . Ці параметри є характерними для вакансійних центрів, що захопили домішковий атом. Аксіальна симетрія центрів також вказує на комплекс, що складається з двох об'єктів – вакансії та домішки. Найчастіше у подібних стеклах спостерігався киснево-дефіцитний центр  $E'(Ge)$ , що має головні значення g-тензору  $g_i < 2,0000$  [331-333], проте він не спостерігається в наших зразках. У роботі [331] був зареєстрований дефект з анізотропним g-тензором, один з компонентів якого дорівнює 2,018, а найменший з них дорівнює 2,0029. Цей дефект було віднесено до зарядженого атому кисню  $O^{\cdot-}$ .

За допомогою реперного зразка  $MgO:Cr^{3+}$  було визначено концентрацію дефектів  $N_s=5,1 \times 10^{16} \text{ g}^{-1}$ ,  $4,5 \times 10^{16} \text{ g}^{-1}$  та  $2,9 \times 10^{16} \text{ g}^{-1}$ , для зразків з вмістом 0,12, 0,16 та 0,27 ат.% Er, відповідно. Видно, що у зразку з максимальним вмістом ербію (0,27 ат.% Er) величина  $N_s$  майже у два рази нижча, ніж у зразку з мінімальним вмістом (0,12 ат.% Er). Ця залежність від концентрації Er підтверджує гіпотезу про участь вакансії у створенні парамагнітного дефекту, причому можна зробити висновок, що вакансія катіонна.

На рис. 5.34 показано залежність концентрації дефектів від дози опромінення. Видно, що зі зростанням дози величина  $N_s$  швидко виходить на насичення. Така поведінка, в значній мірі, пов'язана з відсутністю у складі цих стеклов кисню, високорухомі вакансії якого сприяють інтенсивній генерації парамагнітних дефектів.

З рис. 5.34 також видно, що при максимальних дозах опромінення для всіх зразків спостерігається незначне зменшення концентрації парамагнітних дефектів. Така особливість може бути пов'язана з вторинним перетворенням дефектів і формуванням нових, але вже непарамагнітних. Відзначимо, що як парамагнітні, так і непарамагнітні дефекти можуть впливати на характеристики ФЛ [334, 335].

Таким чином встановлено, що при  $\gamma$ -опроміненні генеруються парамагнітні дефекти, концентрація яких залежить як від дози опромінення, так і від вмісту ербію.

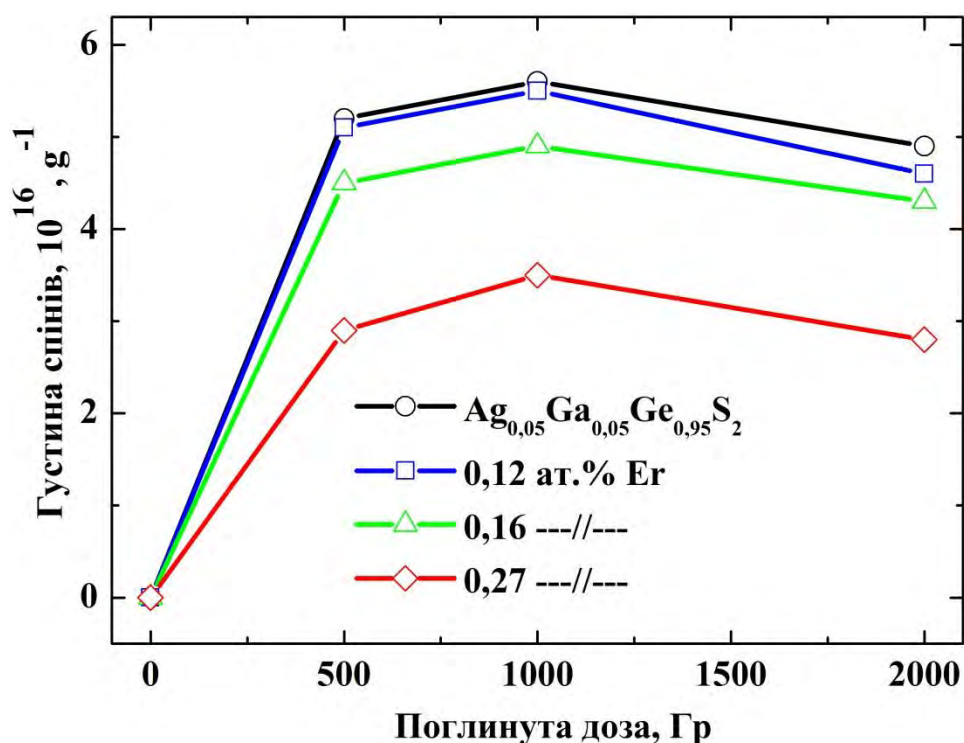


Рис. 5.34. Залежність концентрації парамагнітних дефектів склоподібних сплавів перерізу  $\text{Er}_2\text{S}_3\text{--Ag}_{0,05}\text{Ga}_{0,05}\text{Ge}_{0,95}\text{S}_2$  від дози  $\gamma$ -опромінення.

Нами не зареєстровано сигналів ЕПР від іонів  $\text{Er}^{3+}$ , які, як відомо, є парамагнітними. Причиною цього є велика швидкість спінової релаксації ербію при кімнатних температурах [336, 337], яка призводить до сильного розширення лінії ЕПР і, як наслідок, унеможливорює її спостереження. В той же час, як видно з рис. 5.33 та 5.34, наявність значної концентрації ербію дещо пригнічує процес формування парамагнітних дефектів, що реєструються методом ЕПР. З огляду на важливість тестування ербію нами проведено виміри магнітної сприйнятливості зразків.

### Магнітна сприйнятливість $\gamma$ -опромінених стекел

Для отримання додаткової інформації про магнітні властивості стекел ми записали і проаналізували криві статичної намагніченості для всіх зразків після  $\gamma$ -опромінення дозою  $D = 2000$  Гр. Криві статичної намагніченості

(рис. 5.35) мають форму, що доводить наявність феромагнетизму як слабких парамагнітних слідів і наявності двох підсистем, парамагнітних і феромагнітних (або суперпарамагнітних). Опис цих кривих виражається, відповідно, як сума парамагнітного внеску, пропорційного магнітному полю, і складовою для феромагнітної (або суперпарамагнітної) системи кластерів, що описується універсальною формулою [338]:

$$M = M_f + M_p; M_f = M_s \cdot (\coth((B - B_c) / B_0) - B_0 / (B - B_c));$$

$$M_p = \chi_{C-W} \cdot B; \quad (5.12)$$

де:  $M$  – сумарна намагніченість в емо/г,  $B$  – магнітне поле,  $M_f$  – феромагнітний внесок у намагніченість,  $M_s$  – намагніченість насичення,  $M_p$  – парамагнітний внесок у намагніченість,  $B_c$  – коерцитивне поле,  $\chi_{C-W}$  – парамагнітна сприйнятливість Кюри-Вейса,  $B_0 = E / M_s$  – магнітне поле, що відповідає критичній енергії розмагнічування зразка, що залежить від механізму розмагнічування.

Якщо механізмом розмагнічування є обертання доменів, тоді  $E = 2K_2$  – енергія анізотропії, яку необхідно подолати магнітним полем, але якщо механізм розмагнічування визначається збудженням спінових хвиль, як у нашому випадку, тоді  $E = k_B T$  є тепловою енергією, достатньою для збудження спінових хвиль.

Таким чином, у нашому випадку  $B_0 = k_B T / M_{cl}$ , де  $M_{cl}$  – це намагніченість одного кластера, залежно від його розміру:  $M_{cl} = \mu_{eff} N_{cl}$ , де  $N_{cl}$  – число спінів у феромагнітному кластері,  $\mu_{eff}$  – ефективний магнітний момент атома в кластері. Незважаючи на те, що всі компоненти в твердому розчині відповідають за діамагнетизм, іон  $Er^{3+}$  має магнітний момент  $9,9 \mu_B$  [339; 340]. Отже, якщо ми знаємо  $B_0$ , можна легко визначити кількість спінів в одному кластері:

$$N_{cl} = k_B T / (9,9 \mu_B B_0) \quad (5.13)$$

Параметри у формулі (5.13) наведені в таблиці 5.2. Феромагнітна намагніченість зразків з  $Er^{3+}$  пропорційна концентрації  $Er^{3+}$ , тоді як магнітне

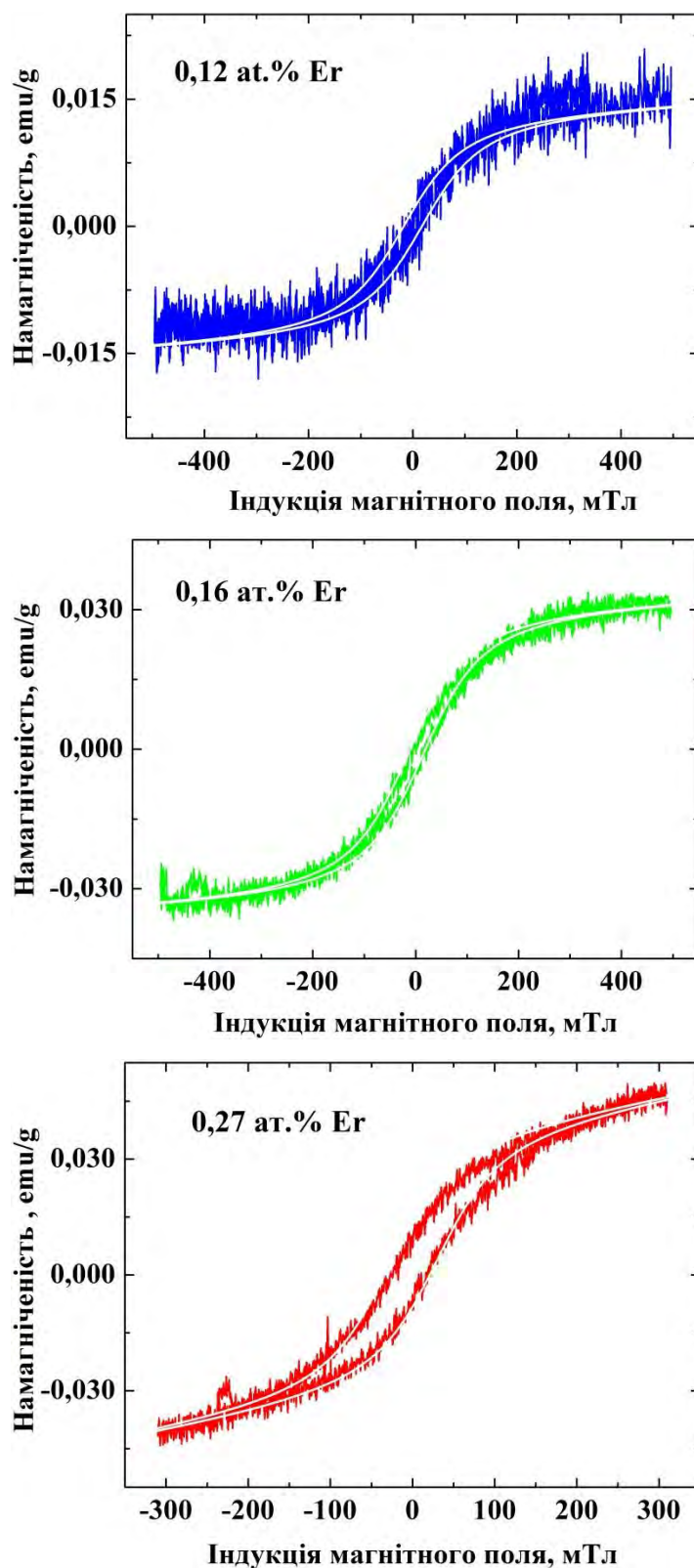


Рис. 5.35. Залежність намагніченості для магнітного поля для зразків з вмістом 0,12, 0,16 та 0,27 ат.% Er. (Білі лінії на експериментальних кривих розраховувались за формулою 5.12).

поле, необхідне для подолання енергії розмагнічування  $B_0$ , веде себе

ротилено, оскільки  $B_0$  обернено пропорційно  $M_{cl}$ . Зміна числа спінів в одному феромагнітному кластері обчислювалася за формулою (5.13) і отримані значення приведені в таблиці 5.2. Розмір феромагнітних включень

Таблиця 5.2

Параметри, що визначають феромагнітну і парамагнітну намагніченість зразків з різним вмістом Er

Зразок	$M_s$ (емо/Г)	$B_c$ , мТл	$B_0$ , мТл	$\chi_{C-W}$ , $10^{-7}$	$N_{PC}^*$ , $10^{19} \Gamma^{-1}$	$N_{cl}$ , $10^3$
1	0,028	18	45	2,6	9,33	1,00
2	0,033	15	45	1,9	6,8	1,00
3	0,035	30	30	3,54	12,7	1,50

\* $N_{PC}$  – концентрація парамагнітних центрів пов'язаних з  $Er^{3+}$ .

однаковий для зразків 1 (0,12 ат.% Er) та 2 (0,16 ат.% Er) з меншою концентрацією  $Er^{3+}$  і зростає в 1,5 рази для зразка 3 з 0,27 ат. % Er.

Отже, встановлено, що при  $\gamma$ -опроміненні стекл  $Er_2S_3$ – $Ag_{0,05}Ga_{0,05}Ge_{0,95}S_2$  генеруються парамагнітні дефекти, концентрація яких є відносно низькою і залежить від дози опромінення та вмісту ербію. З використанням розробленої програми проведено теоретичний аналіз спектрів ЕПР дефектів та отримано їх характеристики. Встановлено неоднорідний характер розширення лінії ЕПР та кількісні значення ширин ліній, які залежать від вмісту ербію. Встановлено аксіальну симетрію g-тензору та знайдені його параметри  $g_{||}=2,0180$ ,  $g_{\perp}=2,0088$ . Кінетика накопичення дефектів та отримані характеристики вказують на комплексну структуру дефектів за участю вакансій, ймовірно Ge або Ga.

З вимірів статичної намагніченості та аналізу отриманих даних встановлено, що магнітна поведінка ербію в стеклах обумовлена сумою внесків двох підсистем – парамагнітної і феромагнітної (або суперпарамагнітної). При цьому парамагнітний внесок обумовлено

ізолюваними іонами  $\text{Er}^{3+}$ , а феромагнітний – кластерами ербію, що вміщують близько  $10^3$  атомів.

Провести безпосереднє співставлення результатів ФЛ та радіоспектроскопічних досліджень є досить складним завданням, оскільки парамагнітні центри не є обов'язково центрами випромінювальної рекомбінації або центрами, за допомогою яких відбувається обмін енергією. Водночас, отримані результати по визначенню магнітної сприйнятливості системи свідчать, що зі збільшенням в ній концентрації ербію зростає і кількість ербієвих кластерів. Збільшення концентрації кластерів впливає на обмін енергією між іонами  $\text{Er}^{3+}$  і, відповідно, на кількість іонів, що знаходяться в збудженому стані. З іншого боку, інтенсивність ФЛ в стеклах перерізу  $\text{Er}_2\text{S}_3\text{--Ag}_{0,05}\text{Ga}_{0,05}\text{Ge}_{0,95}\text{S}_2$  узгоджується із концентрацією радіаційно-індукованих дефектів та характером розподілу ербію (атомарний або в кластерах), визначених методами ЕПР та магнітної сприйнятливості.

### **5.8. Локальна структура та кінетика парамагнітних дефектів індукованих $\gamma$ -опроміненням в стеклах $\text{Er}_2\text{S}_3\text{--Ag}_{0,05}\text{Ga}_{0,05}\text{Ge}_{0,95}\text{S}_2$**

Унікальною особливістю халькогенідного скла, легованого ербієм, є поєднання інтенсивної люмінесценції [102; 187] з високою прозорістю у видимій і ближній інфрачервоній областях, що робить їх перспективними для використання в телекомунікаційних пристроях, зокрема в космічних технологіях. Очікувана радіаційна стійкість цих матеріалів є важлива, оскільки утворення дефектів  $\gamma$ -опроміненням впливає на структуру та властивості ФЛ халькогенідних стекол. У багатьох дослідженнях було встановлено, що під дією  $\gamma$ -променів виникають радіаційно-індуковані дефекти в кристалічних і склоподібних халькогенідах [267; 341], трансформується локальна структура [342; 343], можуть відбуватись зміни в спектрах оптичного поглинання завдяки утворенню додаткових радіаційно-індукованих смуг поглинання [344], змінюються нелінійно-, п'єзооптичні та ФЛ властивості [149; 276; 278; 290], а також при великих дозах радіації

зменшується заборонена зона [310]. Здатність  $\gamma$ -опромінення впливати на оптичні властивості таких напівпровідників може бути використано при конструюванні безконтактних сенсорів. З іншого боку, прозорість у видимому та інфрачервоному спектральних діапазонах, здатність до оптичної передачі даних, відносно великий показник заломлення і квантовий вихід ФЛ дозволяють використовувати їх як активні середовища в лазерній техніці [300], оптичних термометрах [252], перетворювачах світла [197] і у волоконній оптиці [298].

Для практичного застосування у сучасній оптоелектронній техніці особливо важливо дослідити виникнення та динаміку трансформації дефектів після  $\gamma$ -опромінення в халькогенідних стеклах, які леговані лантаноїдами (Er, Pr, Eu, Nd і ін.). У літературних джерелах недостатньо інформації про вплив  $\gamma$ -опромінення на утворення підсистеми дефектів в халькогенідних стеклах після низькотемпературного відпалу. У нашій праці [267] встановлено, що генерація радіаційно-індукованих дефектів і характер розподілу домішки ербію (атомів або кластерів) суттєво впливають на положення смуг та інтенсивність ФЛ в стеклах  $\text{Er}_2\text{S}_3\text{--Ag}_{0,05}\text{Ga}_{0,05}\text{Ge}_{0,95}\text{S}_2$ .

У попередніх параграфах (4.2, 5.1 та 5.6) було показано, що халькогенідні напівпровідники леговані іонами ербію є добрими люмінофорами у видимому і ближньому інфрачервоному діапазонах, а ефективність випромінювання та радіаційна стійкість істотно залежать від вмісту ербію [267].

Отже, важливим і недостатньо вивченим аспектом в області радіаційної фізики неупорядкованих систем є особливості локальної структури  $\gamma$ -опромінених стекел та кінетика парамагнітних дефектів в умовах низькотемпературного (95-145 °C) відпалу [345; 346]. Тому нами було проведено ЕПР та КРС дослідження, зокрема для таких зразків: без ербію –  $\text{Ag}_{0,05}\text{Ga}_{0,05}\text{Ge}_{0,95}\text{S}_2$ ; 0,12 ат. % Er –  $\text{Ag}_{28}\text{Ga}_{28}\text{Ge}_{532}\text{Er}_2\text{S}_{1123}$ ; 0,27 ат.% –  $\text{Ag}_{12}\text{Ga}_{12}\text{Ge}_{228}\text{Er}_2\text{S}_{483}$ . Всі стекла були  $\gamma$ -опромінені дозою 1000 Гр. Вимірювання ЕПР проводили на спектрометрі "Radiopan" SE/X-2244. Для

визначення концентрації парамагнітних центрів використовувався еталонний зразок  $\text{MgO: Cr}^{3+}$  з числом спинів  $N_{\text{Cr}}=3 \cdot 10^{14}$ . КРС спектри збуджувалися випромінюванням твердотільного лазера із довжиною хвилі 457 нм і реєструвались за допомогою монохроматора МДР-23, оснащеного CCD-матрицею «Andor».

### КРС спектри $\gamma$ -опромінених стекл

Спектроскопія КРС є ефективним методом аналізу структурного впорядкування халькогенідних стекл та впливу на їх структуру легуючих домішок і технологічних обробок. Зокрема, аналіз інтенсивності, півширини та положення смуг КРС, зумовлених коливними модами різних структурних одиниць склоутворюючої матриці, дозволяє контролювати процеси синтезу, легування, технологічної обробки та зовнішнього впливу. Спектри КРС для нелегованого та Er-легованих стекл, які неопромінені та  $\gamma$ -опромінені дозою 1000 Гр, наведені на рис. 5.36 - 5.39. Спектри нормувалися на інтенсивність найбільш інтенсивної смуги з частотою  $342 \text{ cm}^{-1}$ .

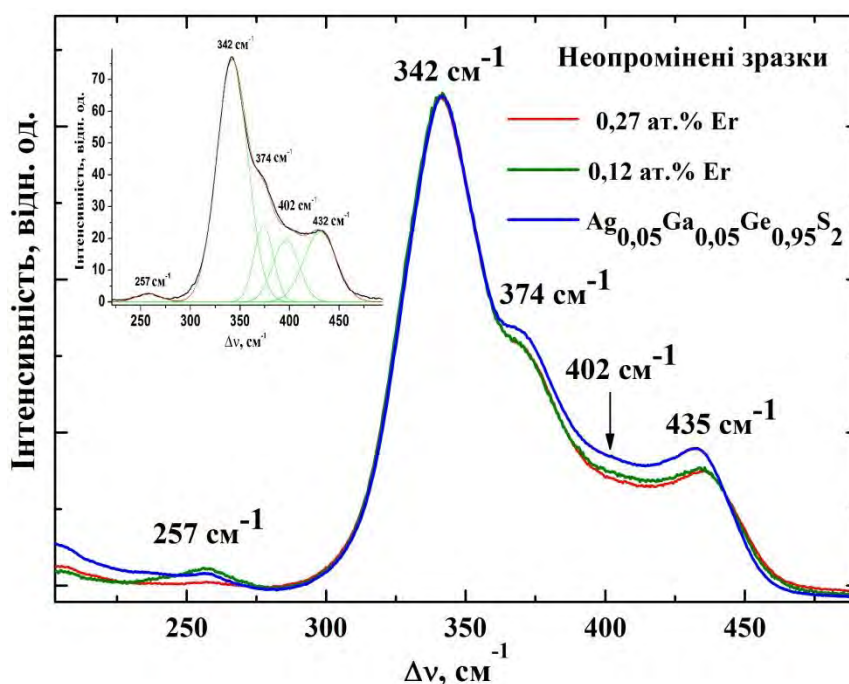


Рис. 5.36. Спектри КРС нелегованого та легованих 0,12, 0,27 ат.% Er неопромінених склоподібних сплавів (вставка показує спектр нелегованого зразка та його розклад на компоненти).



Ця смуга зумовлена розсіюванням симетричних валентних коливань  $A_1$  від кутооб'єднаних тетраедрів  $[\text{Ge}(\text{Ga})\text{S}_4]$ , які є основною структурною

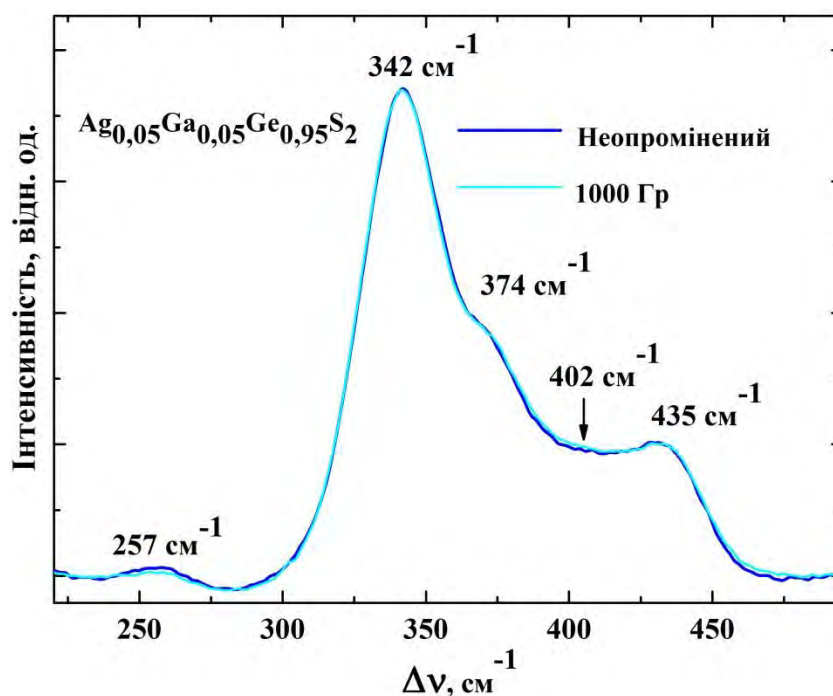


Рис. 5.37. Спектри КРС сплаву  $\text{Ag}_{0,05}\text{Ga}_{0,05}\text{Ge}_{0,95}\text{S}_2$  (неопромінений та опромінений дозою 1000 Гр).

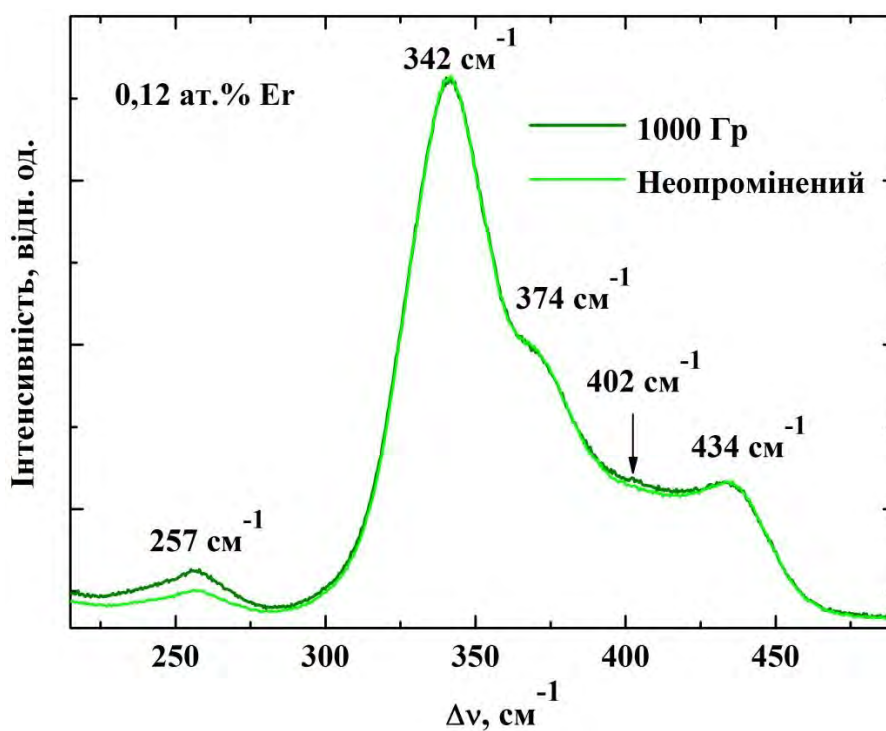


Рис. 5.38. Спектри КРС склоподібного сплаву 0,12 ат.% Er (неопромінений та опромінений дозою 1000 Гр).

одиницею в стеклах  $\text{Ge}(\text{Ga})\text{S}_2$  [347]. Кількість тетраедрів  $[\text{GaS}_4]$ , відповідно до компонентного складу досліджуваних зразків, приблизно на 2 порядки менше порівняно з  $[\text{GeS}_4]$ . Крім того, елементи Ge і Ga мають близькі маси, тому частоти відповідних смуг коливань, що реєструються в спектрах КРС, досить близькі. Це вказує на те, що неможливо виділити в спектрі окремо смуги, які відповідають коливанням  $\text{GaS}_4$ .

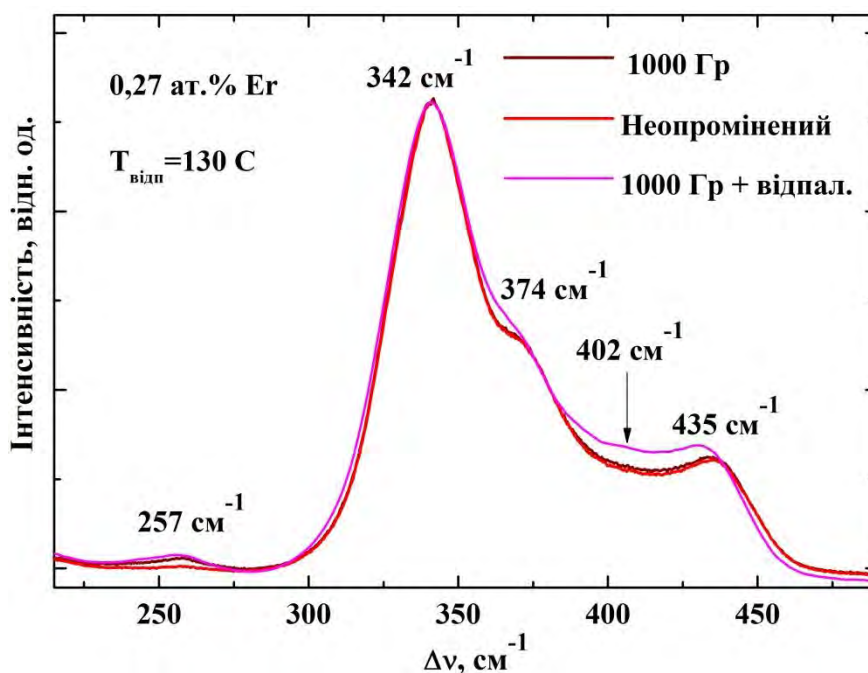


Рис. 5.39. Спектри КРС склоподібного сплаву 0,27 ат.% Ер (неопромінений, опромінений дозою 1000 Гр, опромінений та відпалений при 130 °С).

Смугу з частотою  $374\text{ см}^{-1}$  називають супутником смуги  $A_1^c$  і вона відповідає коливній моді тетраедрів  $[\text{GeS}_4]$ , що об'єднані спільним ребром [347]. Наразі найбільш суперечливим є віднесення коливальної моди в спектрі КРС, яка проявляється у вигляді смуги з частотою  $\sim 402\text{ см}^{-1}$ . Ця смуга, на відміну від попередньої ( $374\text{ см}^{-1}$ ), явно не проявляється в спектрі (максимум смуги не видно), але її можна отримати в результаті розкладу загального спектру на окремі компоненти (рис. 5.36, вставка). Згідно з [241], смуга з максимумом  $402\text{ см}^{-1}$  обумовлена коливаннями кутооб'єднаних груп

[GeS<sub>4/2</sub>]. В іншій роботі [348] смуга з частотою  $\sim 402 \text{ см}^{-1}$  пов'язана з наявністю «дефектних» 5-членних кільцевих кластерів у структурі скла GeS<sub>2</sub>.

Широка смуга з частотою  $\sim 434 \text{ см}^{-1}$  пов'язана з флуктуаціями двох тетраедрів, які з'єднуються вершинами через містковий атом сірки [S<sub>3</sub>Ge-S-GeS<sub>3</sub>] [214]. Згідно з [349], внесок у цю смугу може бути також обумовлений коливаннями коротких S-S ланцюжків між тетраедрами [GeS<sub>4</sub>]. Смуга з частотою  $\sim 257 \text{ см}^{-1}$  пов'язана з коливаннями структурних одиниць [S<sub>3</sub>Ge(Ga)-(Ga)GeS<sub>3</sub>]. Як видно з рис. 5.36, збільшення відсотка некластеризованого ербію в склі призводить до збільшення інтенсивності лише двох смуг з частотами 257 і 402  $\text{см}^{-1}$  при їх сталій ширині. Подібні зміни відбуваються і при  $\gamma$ -опроміненні. Це показує, що  $\gamma$ -опромінення призводить до збільшення кількості структурних одиниць [S<sub>3</sub>Ge-GeS<sub>3</sub>] і кутооб'єднаних груп [GeS<sub>4/2</sub>]. З іншого боку, це свідчить про зникнення інших вищезгаданих видів зв'язків. Інтенсивність смуги з частотою 257  $\text{см}^{-1}$  при  $\gamma$ -опроміненні зростає, незважаючи на те, що енергія зв'язку між атомами Ge-Ge (1,6 еВ) є найменшою в порівнянні з Ge-S (2,41 еВ) і S-S (2,21 еВ); у зв'язку з цим очікувалося зменшення кількості структурних одиниць [S<sub>3</sub>Ge-GeS<sub>3</sub>] в процесі  $\gamma$ -опромінення. Однак при аналізі спектрів КРС необхідно враховувати той факт, що інтенсивність смуги з частотою 257  $\text{см}^{-1}$  значно зростає при  $\gamma$ -опроміненні тільки в стеклах зі сріблом [350-352]. Останнє може бути пов'язано з наступними процесами.  $\gamma$ -опромінення зразків призводить до збільшення в скляній матриці кількості атомів сульфуру з обірваними зв'язками, наявність яких полегшує приєднання до них іонів срібла внаслідок чого утворюються Ag<sub>2</sub>S та/або Ag<sub>2</sub>GeS<sub>3</sub> кластери [352]. Утворення таких кластерів призводить до збільшення в скляній матриці кількості зв'язків Ge-Ge по відношенню до зв'язків S-Ge і, як результат, зростання смуги КРС, що відповідає моді S<sub>3</sub>Ge-GeS<sub>3</sub>. Крім того, низькотемпературний (130 °С) відпал  $\gamma$ -опромінених зразків у вакуумі з подальшою витримкою в повітрі протягом 36 годин практично не змінює відношення інтенсивності смуг 342  $\text{см}^{-1}$  і 257  $\text{см}^{-1}$ ; при цьому відношення

інтенсивності смуг  $342\text{ см}^{-1}$  і  $402\text{ см}^{-1}$  зменшується (див. спектр відпаленого  $\gamma$ -опроміненого зразка на рис. 5.39).

### Кінетика $\gamma$ -індукованих парамагнітних дефектів при низькотемпературних відпалах

На рис. 5.40 наведено спектри ЕПР для  $\gamma$ -опромінених зразків дозою  $1000\text{ Гр}$ , які досліджувалися до відпалу. Зазначимо, що в неопромінених зразках сигнали ЕПР не були виявлені. Це означає, що початкова концентрація парамагнітних дефектів нижче, ніж поріг реєстрації.

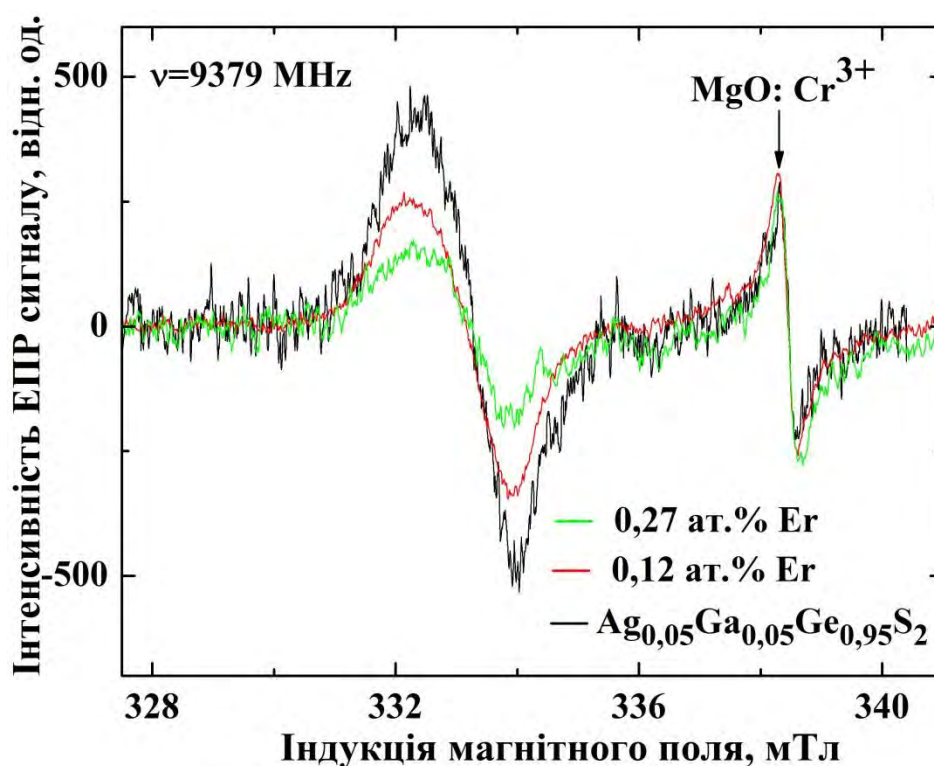


Рис. 5.40. Спектри ЕПР нелегованого та легованих 0,12, 0,27 ат.% Er  $\gamma$ -опромінених стекел дозою  $1000\text{ Гр}$ .

Характерні параметри ЕПР спектрів щодо формування парамагнітних центрів (рис. 5.40) не відрізняються від раніше досліджених у роботі [267]. Як було нами показано в [267], парамагнітні центри, відповідальні за сигнал ЕПР, мають анізотропний  $g$ -тензор з осьовою симетрією  $g_z = 2,0180$  і  $g_x = g_y = 2,0088$ . У цьому ж дослідженні зразки піддавалися низькотемпературному вакуумному відпалу в інтервалі температур  $95 -$

145 °С. Вперше було виявлено сильний вплив низькотемпературного відпалу на ЕПР-сигнал раніше утворених парамагнітних дефектів при  $\gamma$ -опроміненні зразків.

На рис. 5.41 показано залежність концентрації парамагнітних центрів

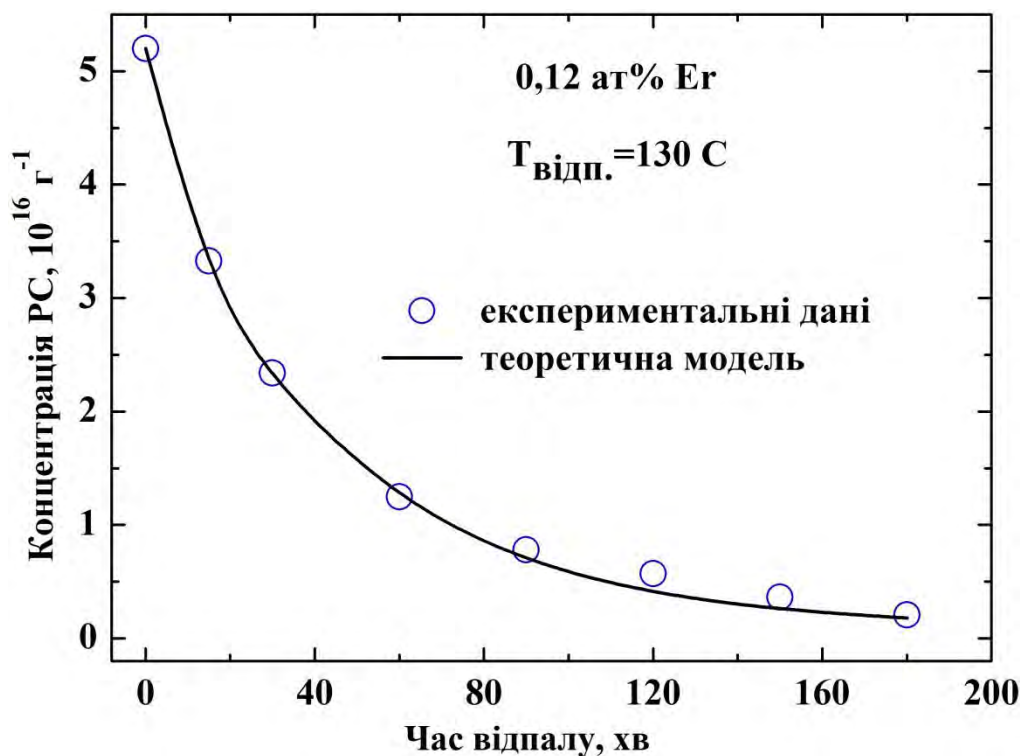


Рис. 5.41. Залежність концентрації парамагнітних дефектів  $N_s$  у зразку 0,12 ат.% Er від тривалості вакуумного відпалу при  $T = 130^\circ \text{C}$ .

( $N_s$ ) від тривалості вакуумного відпалу для зразка 0,12 ат.% Er при  $T = 130^\circ \text{C}$ . З рис. 5.41 випливає, що за час відпалу  $N_s$  зменшується приблизно в 25 разів. Застосування відпалу при температурах 117, 130 і  $145^\circ \text{C}$ , а також вимірювання спектрів, що відновлюються за час експозиції зразків у повітрі, показали, що перетворення спектрів при низькотемпературному відпалі не є тривіальним: відбувається не тільки зменшення концентрації парамагнітних центрів (рис. 5.41), що відповідальні за ЕПР сигнали, які показані на рис. 5.40, але й змінюється спектр, як це показано на рис. 5.42 та 5.43.

Таким чином, під час низькотемпературного (до  $145^\circ \text{C}$ ) відпалу рух вакансій і релаксація решітки викликають переорієнтацію парамагнітних

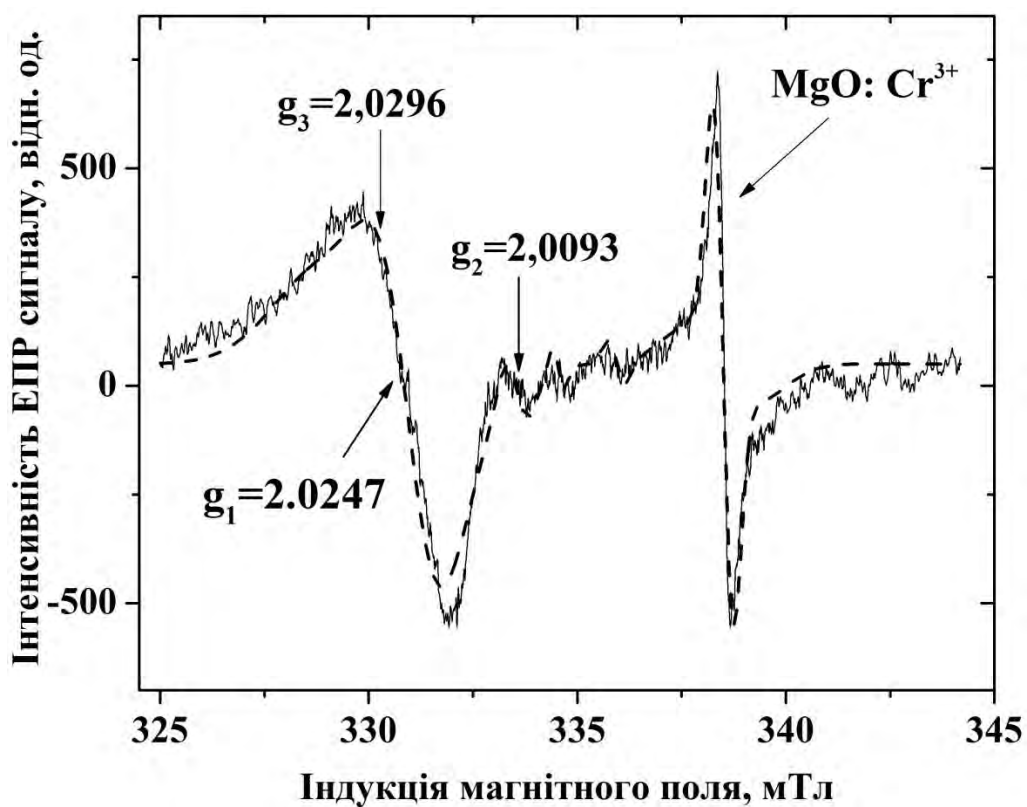


Рис. 5.42. Спектр ЕПР сплаву  $\text{Ag}_{0.05}\text{Ga}_{0.05}\text{Ge}_{0.95}\text{S}_2$  після 90 хв вакуумного відпалу при  $T = 117^\circ\text{C}$ .

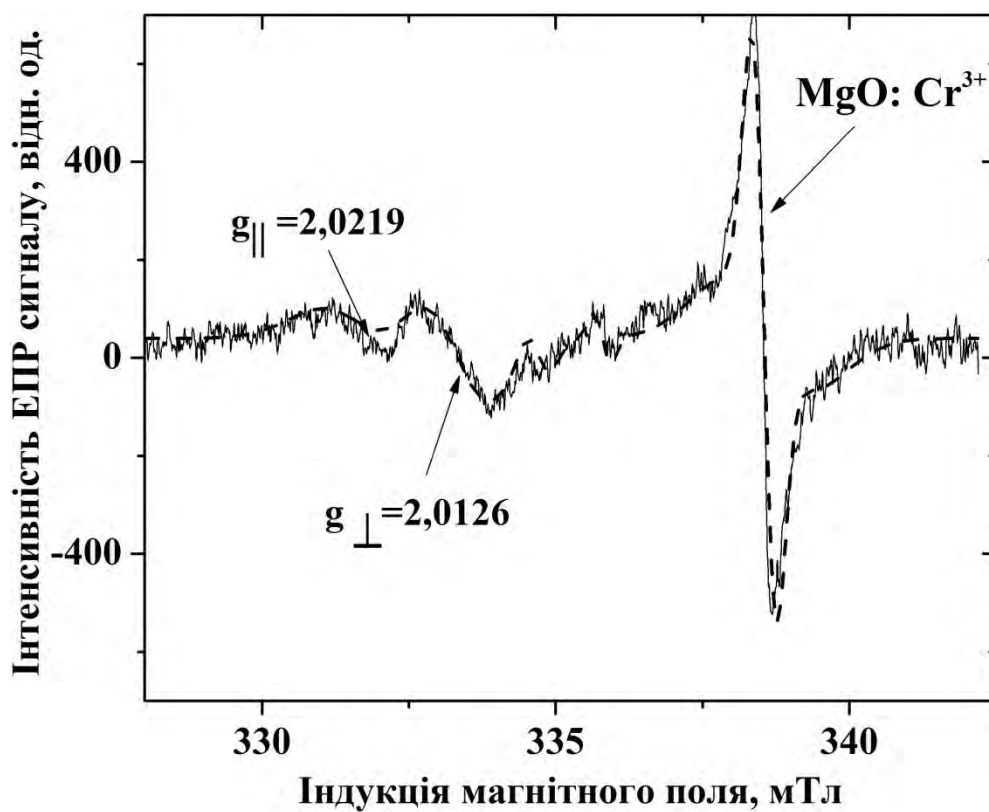


Рис. 5.43. Спектр ЕПР сплаву 0,27 ат.% Ер після 111 хв вакуумного відпалу при  $117^\circ\text{C}$  і перебування на повітрі протягом 36 годин.

центрів і пониження симетрії, так що три основні компоненти  $g$ -тензора зміщуються  $g_z = 2,0247$ ,  $g_y = 2,0296$ ,  $g_x = 2,0093$  в зразку  $\text{Ag}_{0,05}\text{Ga}_{0,05}\text{Ge}_{0,95}\text{S}_2$ . При тривалому зберіганні відпаленого зразка на повітрі характерні параметри сигналу ЕПР поступово повертаються до значень, які спостерігалися до відпалу. Сигнал ЕПР парамагнітних центрів для зразка 0,27 ат.% Ер залишається на тому ж резонансному магнітному полі, що відповідає усередненому спектру з  $g_{\parallel} = 2,0180$  і  $g_{\perp} = 2,0088$ , але спектр розщеплюється внаслідок зменшення ширини лінії.

На рис. 5.44 показано зменшення концентрації парамагнітних центрів у зразку  $\text{Ag}_{0,05}\text{Ga}_{0,05}\text{Ge}_{0,95}\text{S}_2$ , а на рис. 5.45 – для зразків з різним вмістом Ер. Всі результати на рис. 5.44 та 5.45 описуються двома експонентами:

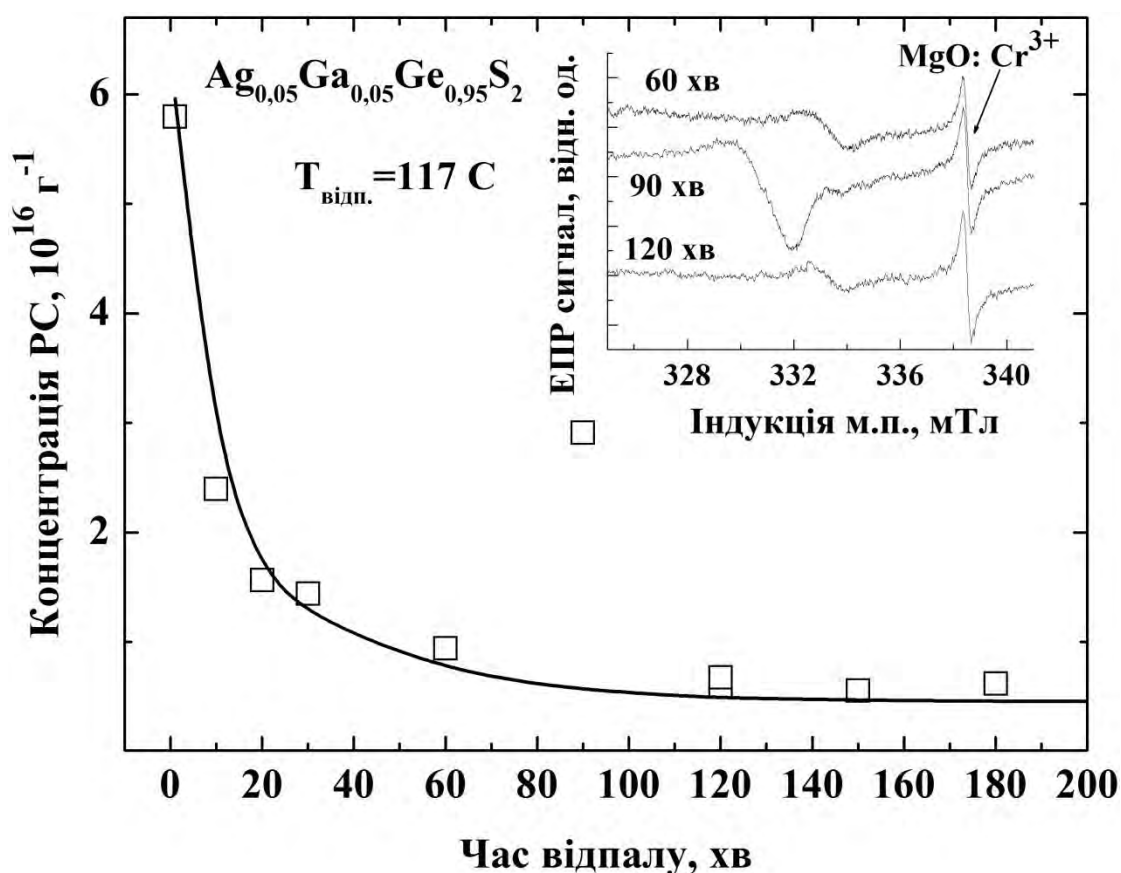


Рис. 544. Залежність концентрації парамагнітних центрів  $N_s$  від часу відпалу в зразку  $\text{Ag}_{0,05}\text{Ga}_{0,05}\text{Ge}_{0,95}\text{S}_2$  при температурі відпалу  $117 \text{ }^{\circ}\text{C}$  (квадрати – експериментальні точки; суцільна крива – обчислена функція часу). На вставці зображено аномальну поведінку сигналу ЕПР, коли час відпалу становить 90 хв.



$$F(t_{\text{ann}}) = c + a \cdot \exp(-t/\tau_1) + b \cdot \exp(-t/\tau_2) \quad (5.14)$$

де  $a$ ,  $b$ ,  $\tau_1$ ,  $\tau_2$  – константи, які відрізняються для різних зразків.

Спільною властивістю для всіх зразків є наявність порівняно швидкої експоненційної функції з  $\tau_1 = 6$  хв, що вказує на рух вакансій. Більше того, можна сказати, що парамагнітні центри містять вакансію сульфору. Дійсно, атоми сульфору мають максимальну швидкість дифузії і мінімальну енергію активації для дифузії [344]. Відпал активує рух атома сульфору до його вакансії ( $V_s$ ), що знаходиться на відстані другої координаційної сфери. У результаті парамагнітний центр зникає, оскільки Ga за відсутності  $V_s$  не проявляє парамагнетизм.

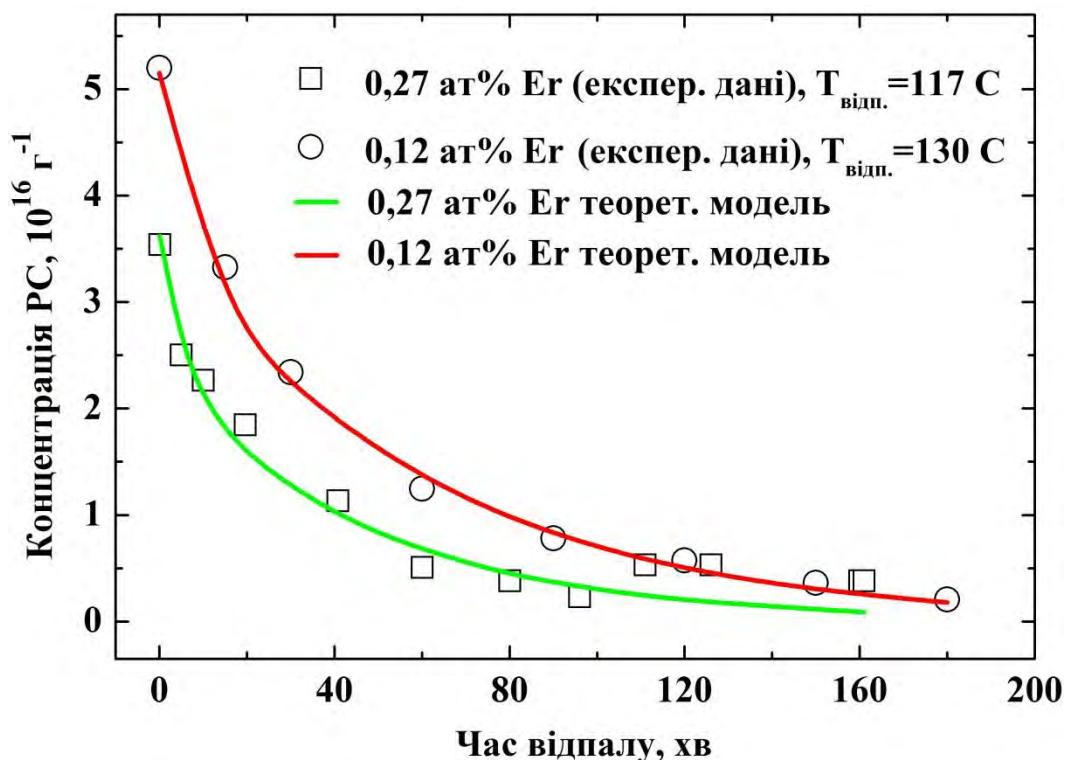


Рис. 5.45. Залежність концентрації парамагнітних центрів від часу відпалу для сплавів: 0,12 ат.% Er ( $T_{\text{відп.}} = 130$  °C); 0,27 ат.% Er ( $T_{\text{відп.}} = 117$  °C). Точки – експериментальні дані, лінії – розраховані за функціями часу.

Друга експонента залежить від величини Er у зразках, а саме величина  $\tau_2$  більша у зразках з більшим вмістом ербію. Крім того, Er збільшує внесок



від другої експоненти. Цей факт свідчить про уповільнення релаксації решітки завдяки наявності у складі скла Er.

Якщо зразок після низькотемпературного відпалу залишається відкритим на повітрі протягом тривалого часу (близько 10 днів), сигнал ЕПР відновлюється майже повністю, але це відбувається повільно. Відновлення сигналу ЕПР у зразку 0,27 ат.% Er показано на рис. 5.46.

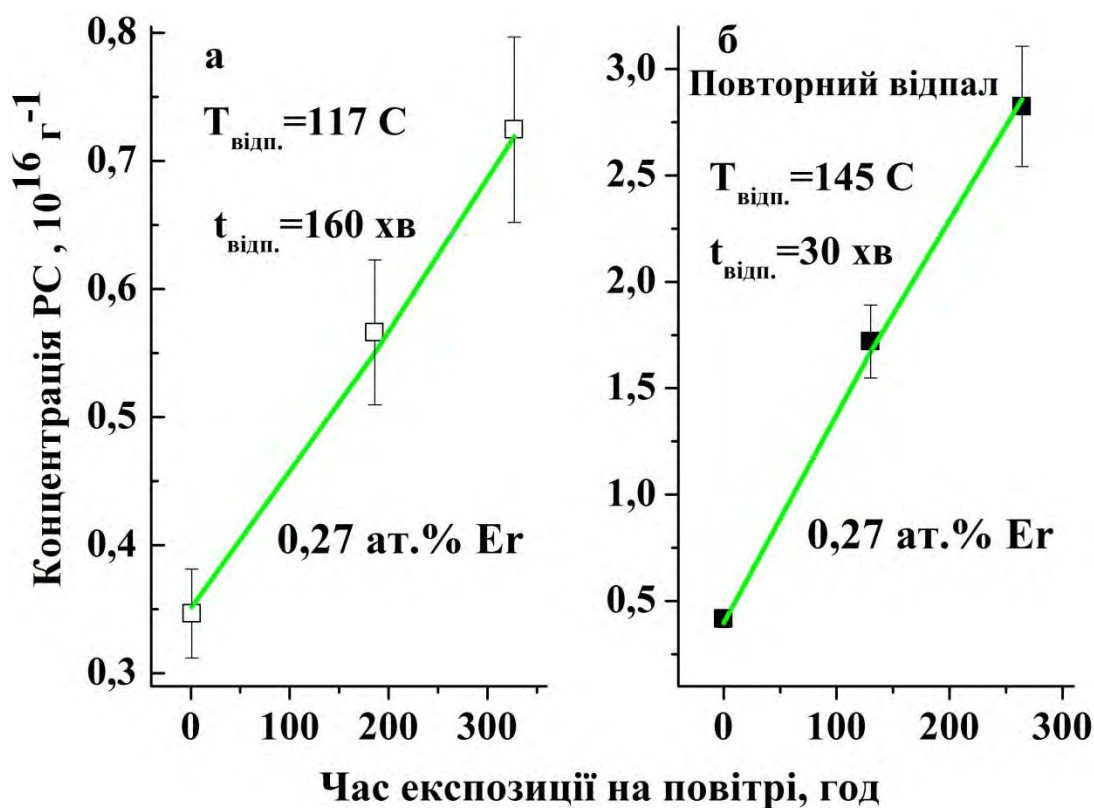


Рис. 5.46. Відновлення сигналу ЕПР у зразку 0,27 ат.% Er при його зберіганні на повітрі: а – після відпалу тривалістю 160 хв при  $T = 117 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ; б – після повторного відпалу протягом 30 хв при  $T = 145 \text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Як видно з рис. 5.46, збільшення температури відпалу призводить до дещо більшого спаду сигналу, але процес відновлення відбувається набагато швидше. Після відпалу при температурі  $117 \text{ }^{\circ}\text{C}$  концентрація парамагнітних центрів зростає відповідно до функції  $0,35 \cdot \exp(t/500)$ , тоді як після відпалу при  $T = 145 \text{ }^{\circ}\text{C}$  концентрація парамагнітних центрів зростає відповідно до функції  $0,04 \cdot \exp(t/138)$ . Зауважимо, що дослідження цих зразків методами

КРС та ЕПР безумовно вказують на те, що Ег підтримує стабільність склоутворюючої матриці.

На основі експериментальних даних та проведених розрахунків можемо висловити деякі твердження щодо природи спостережуваних парамагнітних центрів. Осьова симетрія  $g$ -тензора говорить, що парамагнітні центри є складними. Швидка експоненціальна функція зменшення концентрації парамагнітних центрів підтверджує, що вакансія є однією з компонентів. Відсутність надтонкої структури в спектрі ЕПР свідчить про відсутність власного спіна в ядрі парамагнітних центрів. Тільки один атом в склоподібному сплаві має некомпенсований спін електрона – це Ga з конфігурацією  $[\text{Ar}] 3d^{10}4s^24p^1$ . Ga має ядро спіна  $I = 3/2$ . Перед опроміненням зразків атом Ga не проявляє парамагнітний сигнал. Але після опромінення концентрація вакансій зростає. Якщо  $p$ -електрон Ga з некомпенсованим спіном з'єднує атом Ga з вакансією сірки  $V_S$ , тоді густина спінів на ядрах Ga буде близькою до нуля, і тому відсутня надтонка структура. Отже, дефекти Ga- $V_S$ , найбільше ймовірно, є парамагнітними центрами у наших зразках. Твердження щодо коливної моди  $257 \text{ см}^{-1}$ , яка в спектрі КРС належить комплексу  $\text{S}_3\text{Ge}(\text{Ga})$ , корелює з припущенням про природу парамагнітних центрів.

Отже, досліджено вплив  $\gamma$ -опромінення на локальну структуру та формування парамагнітних центрів у стеклах  $\text{Ag}_5\text{Ga}_5\text{Ge}_{95}\text{S}_{200}$ , легованих різним вмістом ербію. Як випливає з КРС спектрів,  $\gamma$ -опромінення збільшує кількість етаноподібних структурних груп  $[\text{S}_3\text{Ge}-\text{GeS}_3]$  за рахунок збільшення кількості зв'язків Ge-Ge по відношенню до S-Ge. Останнє пояснюється переважним утворенням структурних одиниць  $\text{Ag}_2\text{S}$  та/або  $\text{Ag}_2\text{GeS}_3$  в сітці скла.

Встановлено, що  $\gamma$ -опромінення скла призводить до утворення парамагнітних центрів, для яких  $g$ -тензор характеризується осьовою симетрією  $g_z = 2,0180$  та  $g_x = g_y = 2,0088$ . Вперше виявлено, що низькотемпературний ( $95\text{-}145^\circ\text{C}$ ) відпал  $\gamma$ -опромінених зразків призводить

до значного (до 25 разів) зменшення кількості парамагнітних центрів і до зниження симетрії всередині парамагнітного центру, так що  $g$ -фактор стає моноклінним з  $g_z = 2,0247$ ,  $g_y = 2,0296$  і  $g_x = 2,0093$ . Зберігання відпалених зразків в атмосфері навколишнього середовища протягом 300 годин призводить до відновлення парамагнітних центрів з концентрацією, яка була зафіксована до відпалу.

Теоретичний аналіз процесу зміни концентрації парамагнітних центрів від часу відпалу показав, що цей процес описується сумою двох експонентів: швидкий спад з  $\tau = 6$  хв, пов'язаний з рухом вакансій, а довготривалий – (при  $\tau = 30, 45, 50$  хв залежно від концентрації Er) відповідає релаксації склоутворюючої матриці. Залежність довготривалого часу релаксації парамагнітних центрів від концентрації Er вказує на стабілізацію структури скла при збільшенні вмісту цієї компоненти.

Відновлення парамагнітних центрів у атмосфері навколишнього середовища після відпалу збільшує концентрацію парамагнітних центрів до значень, зафіксованих до відпалу. Ця оборотність є важливим чинником для розуміння характеру парамагнітних центрів. Дефект  $\text{Ga-V}_s$  є найбільш вірогідною моделлю для досліджуваних парамагнітних центрів в стеклах  $\text{Er}_2\text{S}_3\text{--Ag}_{0,05}\text{Ga}_{0,05}\text{Ge}_{0,95}\text{S}_2$ . Смука  $257\text{ см}^{-1}$  в спектрі КРС, що відповідає комплексу  $[\text{S}_3\text{Ge}(\text{Ga})\text{--}(\text{Ga})\text{GeS}_3]$ , узгоджується із запропонованою природою парамагнітних центрів.

Таким чином, результати цього дослідження дозволяють розкрити характер та поведінку дефектів у  $\gamma$ -опромінених халькогенідних стеклах, розширюючи можливості контролювати їх властивості.

Оскільки халькогенідні стекла є перспективними матеріалами для застосування в телекомунікаційних пристроях, особливо в просторі з підвищеним радіаційним фоном, знання природи та поведінки дефектної системи в сплавах дозволяє передбачити зміну їх люмінесцентних властивостей в умовах радіації.

Отримані результати показали, що система парамагнітних дефектів є відображенням структурних перетворень, які відбуваються в склі, що призводить до змін симетрії у локальному оточенні дефектів – від осьового до моноклінного. Встановлена надзвичайно висока мобільність вакансій та можливість «гасіння» парамагнітних дефектів за рахунок незначного нагрівання стекол. Це створює можливість контролювати процес утворення радіаційних дефектів та продовжувати експлуатацію оптоелектронних приладів, в основі яких використовуються стекла  $\text{Er}_2\text{S}_3\text{--Ag}_{0,05}\text{Ga}_{0,05}\text{Ge}_{0,95}\text{S}_2$ .

## Висновки до розділу 5

1. Експериментально встановлено, що найбільш чутливими та термічно залежними є іони ербію в збуджених станах  $^2\text{H}_{11/2}$ , і  $^4\text{S}_{3/2}$ . За температурною залежністю інтегральної інтенсивності ФЛ стекол  $\text{Er}_2\text{S}_3\text{--Ag}_{0,05}\text{Ga}_{0,05}\text{Ge}_{0,95}\text{S}_2$  розраховано термічну енергію активації ( $90 \pm 6$  меВ), величина якої близька до енергетичної відстані між станами  $^2\text{H}_{11/2}$ , і  $^4\text{S}_{3/2}$ .

Продемонстровано, що халькогенідні напівпровідники можуть бути використані, як матеріали для високоточних оптичних термосенсорів, вимірювання в яких ґрунтується на чутливості фотолюмінесцентного випромінювання до зміни температури. За відношенням інтегральних інтенсивностей ФЛ стекол  $\text{Er}_2\text{S}_3\text{--Ag}_{0,05}\text{Ga}_{0,05}\text{Ge}_{0,95}\text{S}_2$  обчислено чутливість ( $\sim 0,01 - 0,43 \text{ K}^{-1}$ ) сплавів до температурних змін, яка залежить від концентрації ербію.

2. Окреслено чинники, які впливають на ФЛ властивості монокристалу  $(\text{Ga}_{54,59}\text{In}_{44,66}\text{Er}_{0,75})_2\text{S}_{300}$ : температура та  $\gamma$ -опромінення. У ближньому ІЧ діапазоні інтегральна інтенсивність ФЛ монокристалу лінійно залежить від температури, що обумовлено роллю кросрелаксаційних процесів та впливом фононної підсистеми на ймовірність випромінювальної релаксації в іонах ербію. Монокристал  $(\text{Ga}_{54,59}\text{In}_{44,66}\text{Er}_{0,75})_2\text{S}_{300}$  демонструє високу резистивність до  $\gamma$ -опромінення (420, 1260 Гр) і невеликі зміни інтенсивності ФЛ при

поглинутих дозах 2520, 5040 Гр, що свідчить про стабільну роботу світловипромінюючого матеріалу в умовах радіації.

3. Фотоіндуковані п'єзооптичні вимірювання в монокристалі  $(\text{Ga}_{54,59}\text{In}_{44,66}\text{Er}_{0,75})_2\text{S}_{300}$  показали, що не діагональний п'єзооптичний коефіцієнт досягає насичення при фотоіндукованому лазерному освітленні  $\sim 150 - 200 \text{ МВт/см}^2$ . Максимальні значення для діагональних п'єзооптичних коефіцієнтів досягнуто, коли інтенсивність лазерного освітлення майже вдвічі вища  $\sim 400 - 450 \text{ МВт/см}^2$ . Діагональна складова п'єзооптичного тензора на порядок вища, у порівнянні з відповідною не діагональною. Різні залежності п'єзооптичних коефіцієнтів від фотоіндукованої густини двочастотного лазерного збудження в  $\gamma$ -опроміненому монокристалі  $(\text{Ga}_{54,59}\text{In}_{44,66}\text{Er}_{0,75})_2\text{S}_{300}$  пов'язані зі взаємодією із фононною підсистемою.

Одночасний вплив  $\gamma$ -променів та двочастотної лазерної обробки зразків відіграють основну роль у виникненні фотоіндукованого п'єзооптичного ефекту і може бути чутливим інструментом для досліджень  $\gamma$ -опромінених кристалів з використанням еластооптики.

4.  $\gamma$ -опромінення халькогенідних стекол  $\text{Er}_2\text{S}_3\text{--Ag}_{0,05}\text{Ga}_{0,05}\text{Ge}_{0,95}\text{S}_2$  впливає на співвідношення інтенсивностей ФЛ, змінює механізм виникнення збуджених станів та випромінювальної релаксації в іонах  $\text{Er}^{3+}$ . Зміна механізму випромінювання пов'язана із виникненням радіаційно-індукованих дефектів, які впливають на ймовірність випромінювальної релаксації в іонах ербію. При  $\gamma$ -опроміненні монокристалу  $(\text{Ga}_{69,75}\text{La}_{29,75}\text{Er}_{0,5})_2\text{S}_{300}$  відбувається зменшення інтенсивності всіх смуг ФЛ, але механізм випромінювання залишається таким, як для неопроміненого зразка.

Досліджені халькогенідні напівпровідники можуть бути використані як сенсори  $\gamma$ -променів, з яких клас монокристалів є стійкішим до радіаційного опромінення.

5. Аналіз спектрів ЕПР показав, що в халькогенідних стеклах  $\text{Er}_2\text{S}_3\text{--Ag}_{0,05}\text{Ga}_{0,05}\text{Ge}_{0,95}\text{S}_2$  при  $\gamma$ -опроміненні генеруються парамагнітні дефекти, концентрація яких залежить від поглинутої дози опромінення і від вмісту ербію. Зі збільшенням дози опромінення концентрація парамагнітних дефектів виходить на насичення і при максимальних значеннях відбувається незначне їх зменшення, що пов'язано із вторинним перетворенням у непарамагнітні.

Дослідження статичної намагніченості в халькогенідних стеклах свідчать, що на магнітну поведінку ербію впливають парамагнітна і феромагнітна підсистеми. Парамагнітний внесок обумовлений ізольованими іонами  $\text{Er}^{3+}$ , а феромагнітний – кластерами ербію, які вміщують близько  $(1 - 1,5) \cdot 10^3$  атомів, залежно від вмісту ербію. Збільшення концентрації кластерів впливає на обмін енергією між іонами  $\text{Er}^{3+}$  та їх кількість у різних збуджених станах. Зміна ФЛ властивостей стекол узгоджується із концентрацією радіаційно-індукованих дефектів та характером розподілу ербію (атомарний або в кластерах), визначених методами ЕПР та магнітної сприйнятливості

6. Методом КРС спектроскопії встановлено, що в склоподібних сплавах  $\text{Er}_2\text{S}_3\text{--Ag}_{0,05}\text{Ga}_{0,05}\text{Ge}_{0,95}\text{S}_2$   $\gamma$ -опромінення збільшує кількість етаноподібних структурних груп  $[\text{S}_3\text{Ge--GeS}_3]$  за рахунок збільшення кількості зв'язків Ge-Ge по відношенню до S-Ge. В спектрах КРС аналогічні зміни відбуваються в халькогенідних стеклах при  $\gamma$ -опроміненні, внаслідок збільшення концентрації обірваних зв'язків сульфур, які приєднують іони срібла утворюючи  $\text{Ag}_2\text{S}$  та/або  $\text{Ag}_2\text{GeS}_3$  кластери.

7. Вперше виявлено сильний вплив низькотемпературного відпалу на ЕПР-сигнал раніше утворених парамагнітних дефектів при  $\gamma$ -опроміненні халькогенідних стекол. Низькотемпературний відпал стекол  $\text{Er}_2\text{S}_3\text{--Ag}_{0,05}\text{Ga}_{0,05}\text{Ge}_{0,95}\text{S}_2$  викликає рух вакансій і релаксацію матриці, обумовлюючи переорієнтацію парамагнітних центрів та пониження симетрії. При тривалому зберіганні відпаленого зразка на повітрі характерні

параметри сигналу ЕПР поступово повертаються до значень, які спостерігалися до відпалу.

Встановлена надзвичайно висока мобільність вакансій в склоподібних сплавах та можливість зменшення парамагнітних дефектів за рахунок незначного нагрівання стекол. Це створює можливість контролювати процес утворення радіаційних дефектів та продовжувати експлуатацію оптоелектронних приладів, в основі яких використовуються стекла  $\text{Er}_2\text{S}_3\text{--Ag}_{0,05}\text{Ga}_{0,05}\text{Ge}_{0,95}\text{S}_2$ .

## ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ВИСНОВКИ

1. Встановлено оптимальні умови отримання халькогенідних стекол  $\text{AgGaSe}_2 + \text{GeS}_2 \rightleftharpoons \text{AgGaS}_2 + \text{GeSe}_2$ ,  $\text{HgS}-\text{Ga}_2\text{S}_3-\text{GeS}_2$ ,  $\text{Er}_2\text{S}_3-\text{Ag}_{0,05}\text{Ga}_{0,05}\text{Ge}_{0,95}\text{S}_2$ ,  $\text{Ga}_2\text{S}_3-\text{La}_2\text{S}_3-\text{Er}_2\text{S}_3$  та монокристалів  $(\text{Ga}_{55}\text{In}_{45})_2\text{S}_{300}$ ,  $(\text{Ga}_{54,59}\text{In}_{44,66}\text{Er}_{0,75})_2\text{S}_{300}$ ,  $(\text{Ga}_{70}\text{La}_{30})_2\text{S}_{300}$  та  $(\text{Ga}_{69,75}\text{La}_{29,75}\text{Er}_{0,5})_2\text{S}_{300}$ , які виявили високу розчинність іонів ербію в кристалічних і скляних середовищах.

Склоутворююча матриця на основі  $\text{GeS}_2$ , модифікована домішкою  $\text{HgS}$ , що містить «важкий» метал, є достатньо стабільною і структурно близькою до дисульфиду германію. Варіацію основних структурних параметрів (середніх міжатомних відстаней, координаційних чисел) отримано заміною S на Se в системі  $\text{AgGaSe}_2 + \text{GeS}_2 \rightleftharpoons \text{AgGaS}_2 + \text{GeSe}_2$ , що приводить до структурної трансформації матриці та зміни катіонно-аніонних взаємодій.

2. Рентгеноструктурним методом досліджено монокристали  $(\text{Ga}_{55}\text{In}_{45})_2\text{S}_{300}$ ,  $(\text{Ga}_{54,59}\text{In}_{44,66}\text{Er}_{0,75})_2\text{S}_{300}$  та  $(\text{Ga}_{70}\text{La}_{30})_2\text{S}_{300}$ ,  $(\text{Ga}_{69,75}\text{La}_{29,75}\text{Er}_{0,5})_2\text{S}_{300}$  і встановлено, що зразки з індієм кристалізуються в гексагональній сингонії (пр. гр.  $\text{P6}_1$ ), а з лантаном – в орторомбічній (пр. гр.  $\text{Pna}2_1$ ). Додавання ербію не призводить до значних змін у кристалічній структурі сплавів, а лише до збільшення елементарної комірки.

Вперше за допомогою рентгенівської фотоелектронної спектроскопії проведено аналіз електронної структури монокристалів  $(\text{Ga}_{55}\text{In}_{45})_2\text{S}_{300}$ ,  $(\text{Ga}_{54,59}\text{In}_{44,66}\text{Er}_{0,75})_2\text{S}_{300}$ ,  $(\text{Ga}_{70}\text{La}_{30})_2\text{S}_{300}$ ,  $(\text{Ga}_{69,75}\text{La}_{29,75}\text{Er}_{0,5})_2\text{S}_{300}$  та розраховано енергії зв'язку основних елементів в неопромінених та опромінених  $\text{Ag}^+$ -іонами монокристалах. Опромінення та легування ербієм не приводить до значних варіацій в спектрах РФС і не змінює розподіл енергії електронних станів в області валентної зони, що узгоджується з рентгеноструктурними дослідженнями.

3. Показано, що введення домішки  $\text{HgS}$  у склоподібний сплав на основі (100 - 75) мол.%  $\text{GeS}_2$  не змінює енергії забороненої зони. Аналіз КРС спектрів дозволив виявити, що матриця формується з тетраедрів  $[\text{GeS}_4]$ , а



домішка (HgS) впливає лише на спосіб об'єднання структурних одиниць у сітку скла.

Порівняльний аналіз проекції поверхні ліквідуса та оптичних властивостей стекол системи  $\text{HgS}-\text{Ga}_2\text{S}_3-\text{GeS}_2$  засвідчив, що зміна енергії забороненої зони обумовлена введенням металічної домішки великого іонного радіуса (Hg) і не пов'язана з фазовими особливостями сплавів. Близькі іонні радіуси Ga та Ge сприяють заміщенню в катіонній підрешітці, тому не призводять до значних змін оптичних параметрів стекол на основі  $\text{GeS}_2$ .

4. Показано, що заміна халькогену ( $\text{S} \rightarrow \text{Se}$ ) є ефективним методом зміни енергії забороненої зони у склоподібних напівпровідниках. При зменшенні  $\text{GeS}_2$  у сплавах системи  $\text{AgGaSe}_2+\text{GeS}_2 \rightleftharpoons \text{AgGaS}_2+\text{GeSe}_2$  виявлено нелінійну залежність оптичних параметрів від компонентного складу скла, що обумовлено трансформацією структури скла. Встановлено, що структурні зміни відбуваються внаслідок заміни тетраедрів  $[\text{GeS}_4]$ , які формують склоутворюючу сітку змішаними структурними одиницями  $[\text{GeSe}_3\text{S}]$ ,  $[\text{GeSe}_2\text{S}_2]$  та  $[\text{GeSeS}_4]$ , а при малому вмісті  $\text{GeS}_2$  виникає нове упорядкування матриці та формування тетраедрів  $[\text{GeSe}_{4/2}]$ , які об'єднані через вершини.

Аналіз спектрів КРС та оптичного поглинання засвідчили: зі збільшенням вмісту  $\text{Er}_2\text{S}_3$  відбувається зменшення параметру «стрімкості» та коефіцієнта поглинання в сплавах  $\text{Er}_2\text{S}_3-\text{Ag}_{0,05}\text{Ga}_{0,05}\text{Ge}_{0,95}\text{S}_2$ , що обумовлено упорядкуванням матриці скла. Структурні зміни у таких стеклах полягають у тому, що при збільшенні концентрації ербію зростає кількість домінуючих структурних одиниць  $[\text{Ge}(\text{Ga})\text{S}_4]$ , які формують сітку скла і зменшується кількість структурних груп  $[\text{S}_3\text{Ge}(\text{Ga})-(\text{Ga})\text{GeS}_3]$ , які виникають в сплавах при недостатці халькогену.

5. У спектрах оптичного поглинання халькогенідних монокристалів та склоподібних сплавів, які леговані ербієм, виникають вузькі смуги поглинання, що пов'язані з переходами в f-оболонці іонів  $\text{Er}^{3+}$ . Встановлено, що монокристалам  $(\text{Ga}_{55}\text{In}_{45})_2\text{S}_{300}$ ,  $(\text{Ga}_{54,59}\text{In}_{44,66}\text{Er}_{0,75})_2\text{S}_{300}$  та  $(\text{Ga}_{70}\text{La}_{30})_2\text{S}_{300}$ ,

$(\text{Ga}_{69,75}\text{La}_{29,75}\text{Er}_{0,5})_2\text{S}_{300}$  характерні прямі оптичні переходи в області фундаментального краю поглинання. Енергія забороненої зони монокристалів  $(\text{Ga}_{55}\text{In}_{45})_2\text{S}_{300}$  та  $(\text{Ga}_{54,59}\text{In}_{44,66}\text{Er}_{0,75})_2\text{S}_{300}$ , які кристалізуються в гексагональній сисингонії, є вища порівняно з  $(\text{Ga}_{70}\text{La}_{30})_2\text{S}_{300}$  та  $(\text{Ga}_{69,75}\text{La}_{29,75}\text{Er}_{0,5})_2\text{S}_{300}$ , яким характерна орторомбічна структура та слабо залежить від легування ербієм. Збільшення напівширини основних смуг в спектрах КРС та збільшення коефіцієнта поглинання у кристалах, легованих ербієм, пов'язано зі збільшенням числа дефектів, які створюють у забороненій зоні неперервний розподіл енергетичних рівнів.

6. Досліджені халькогенідні стеклах та монокристали, нелеговані ербієм, при кімнатній температурі не проявляють ФЛ. У стеклах системи  $\text{AgGaSe}_2 + \text{GeS}_2 \rightleftharpoons \text{AgGaS}_2 + \text{GeSe}_2$  з різним відношенням S/Se при низьких температурах ( $\sim 80$  К) виникає широка смуга ФЛ, характерна для рекомбінаційного випромінювання. Таким чином, показано, що легування ербієм є ефективним методом отримання на основі халькогенідних напівпровідників світловипромінюючих середовищ перспективних у фотоніці та оптоелектроніці.

У всіх халькогенідних напівпровідниках, які леговані ербієм виявлено інтенсивні смуги ФЛ у видимому та ІЧ діапазонах. Встановлено, що степенева функція визначає залежність інтегральної інтенсивності антистоксової ФЛ від потужності збудження лазерним випромінюванням, довжина хвилі якого відповідає резонансним переходам в іонах  $\text{Er}^{3+}$ . На основі діаграми енергетичних рівнів встановлено механізм виникнення збуджених станів і випромінювальної релаксації в іонах ербію та показано важливу роль процесів обміну енергією між сусідніми іонами  $\text{Er}^{3+}$ .

7. Показано, що халькогенідні стекла є ефективними нелінійно-оптичними матеріалами. Створена просторова нецентросиметричність заряду в скляному середовищі при когерентному двочастотному опроміненні, дозволяє керувати інтенсивністю сигналу високих гармонік при зміні густини енергії фундаментального променя. Явище виникнення фотоіндукованих ГДГ

та ГТГ розкриває унікальну можливість застосування халькогенідних стекол в оптоелектронних пристроях, які працюють одночасно на подвоєних і потрібних частотних сигналах.

П'єзооптичні вимірювання показали високу фотоіндуковану нелінійно-оптичну чутливість та залежність п'єзооптичних коефіцієнтів від густини двочастотного лазерного збудження в  $\gamma$ -опромінену монокристалі  $(\text{Ga}_{54,59}\text{In}_{44,66}\text{Er}_{0,75})_2\text{S}_{300}$ . Встановлено, що одночасна дія на зразки двох чинників:  $\gamma$ - та двочастотного лазерного опромінення відіграє основну роль у виникненні фотоіндукованого п'єзооптичного ефекту, що є основою для створення чутливих інструментів для реєстрації  $\gamma$ -променів методами еластооптики.

8. Встановлено вплив компонентного складу та гомеополярних зв'язків в халькогенідних стеклах  $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{--La}_2\text{S}_3\text{--Er}_2\text{S}_3$  на ефективність та перерозподіл інтенсивностей ФЛ при різних температурах. Побудовано модель, яка описує процеси поглинання світлових фотонів, перехід іонів  $\text{Er}^{3+}$  у збуджені стани та механізм випромінювальної / безвипромінювальної релаксації з участю фононної підсистеми скляної матриці. Визначено максимуми смуг збудження ФЛ, які є оптимальними для отримання ефективного випромінювання. Кінетика затухання ФЛ свідчить, що процеси випромінювання пов'язані з переходами на f-оболонці іонів  $\text{Er}^{3+}$ , які знаходяться в різних двох позиціях: рівномірно розподілені по склоутворюючій матриці та знаходяться в сформованих кластерах.

9. На прикладі стекол  $\text{Er}_2\text{S}_3\text{--Ag}_{0,05}\text{Ga}_{0,05}\text{Ge}_{0,95}\text{S}_2$  за допомогою теоретичної моделі та експериментальних даних залежності інтенсивності ФЛ від температури, розраховано термічну енергію активації, яка визначає енергетичну відстань між збудженими станами  $^2\text{H}_{11/2}$ , і  $^4\text{S}_{3/2}$  в іонах  $\text{Er}^{3+}$ . Дослідження температурних залежностей ФЛ в халькогенідних стеклах на основі  $\text{Er}_2\text{S}_3\text{--Ag}_{0,05}\text{Ga}_{0,05}\text{Ge}_{0,95}\text{S}_2$  та монокристалі  $(\text{Ga}_{54,59}\text{In}_{44,66}\text{Er}_{0,75})_2\text{S}_{300}$  свідчить, що вони можуть бути використані, як матеріали для високоточних термосенсорів. Розрахована чутливість сенсорів залежить від вмісту ербію,

стану (склоподібного чи кристалічного) речовини та впливу фононної підсистеми на ймовірність випромінювальної релаксації в іонах  $\text{Er}^{3+}$ .

10. Встановлено, що в  $\gamma$ -опроміненому монокристалі  $(\text{Ga}_{69,75}\text{La}_{29,75}\text{Er}_{0,5})_2\text{S}_{300}$  зберігається механізм випромінювання ФЛ, водночас зменшується її інтенсивність. В халькогенідних стеклах  $\text{Er}_2\text{S}_3\text{--Ag}_{0,05}\text{Ga}_{0,05}\text{Ge}_{0,95}\text{S}_2$   $\gamma$ -опромінення призводить до змін у механізмі виникнення збуджених станів та випромінювальної релаксації в іонах  $\text{Er}^{3+}$ , що впливає на співвідношення інтенсивностей смуг ФЛ. Причиною варіації спектрів ФЛ у склоподібному та кристалічному середовищах є виникнення радіаційно-індукованих дефектів. Результати досліджень свідчать про можливість застосування халькогенідів, легованих ербієм, як сенсорів  $\gamma$ -опромінення, з яких монокристали демонструють вищу резистивність.

11. Виявлено, що збільшенні концентрації ербію в  $\gamma$ -опромінених склоподібних сплавах  $\text{Er}_2\text{S}_3\text{--Ag}_{0,05}\text{Ga}_{0,05}\text{Ge}_{0,95}\text{S}_2$  призводить до збільшення кількості кластерів, що впливає на обмін енергією між іонами  $\text{Er}^{3+}$  і, відповідно, на інтенсивність ФЛ. Модель «двох позицій» іонів ербію (кластерна та атомна) в халькогенідній матриці корелює із результатами досліджень її статичної намагніченості, які свідчать, що магнітні властивості ербію визначаються парамагнітною та феромагнітною підсистемами.

Встановлено значний вплив низькотемпературного ( $100 - 145^\circ\text{C}$ ) вакуумного відпалу на концентрацію парамагнітних дефектів, утворених при  $\gamma$ -опроміненні. Доведено, що в цих сплавах  $\gamma$ -індукованими парамагнітними центрами є  $\text{Ga-V}_\text{S}$ . Теоретичний аналіз зміни концентрації парамагнітних центрів від часу відпалу показав, що процес описується сумою двох експонент – швидкий спад, пов'язаний з рухом вакансій та довготривалий, що відповідає релаксації склоутворюючої матриці.

## СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Казанкин О.Н., Марковский Л.Я. Неорганические люминофоры. Л.: Химия, 1975. 192 с.
2. Гурвич А. М. Введение в физическую химию кристаллофосфоров : учеб. пособие для вузов. М. : Высшая шк., 1982. 376 с.
3. Поляризованные спектры поглощения и спектроскопические параметры  $Tm^{3+}$  в монокристалле  $TmAl_3(BO_3)_4$  / А.В. Малаховский, А.Э. Соколов, В.Л. Темеров [и др.]. *ФТТ*. 2008, №50. С. 1237–1242.
4. Optical characterization and laser gain modeling of a  $NdAl_3(BO_3)_4$  (NAB) microchip laser crystal / D. Jaque, O. Enguita, U. Caldiño, M. O. Ramírez, J. García Solé / *J. Appl. Phys.* 2001. Vol. 90. P. 561–569.
5. Hyperfine interactions in  $YAB:Ho^{3+}$ : A high-resolution spectroscopy investigation / A. Baraldi, R. Capelletti, M. Mazzer. *Phys. Rev. B*. 2007. Vol. 76. P. 165130-1–165130-10.
6. Flux growth and luminescence of  $Ho:YAl_3(BO_3)_4$  and  $PrAl_3(BO_3)_4$  crystals / E. V. Koporulina, N. I. Leonyuk, D. Hansen, K. L. Bray. *J. Cryst. Growth*. 1998. Vol. 191. P. 767–773.
7. The modulated structure and frequency upconversion of  $CaLa_2(MoO_4)_4:Ho^{3+}/Yb^{3+}$  phosphors prepared by microwave synthesis / C. S. Lim, A. S. Aleksandrovsky, M. S. Molokeev, A. S. Oreshonkov, V. V. Atuchin / *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2015. Vol. 17. P. 19278–19287.
8. Microwave Sol-Gel Synthesis of  $CaGd_2(MoO_4)_4:Er^{3+}/Yb^{3+}$  Phosphors and Their Upconversion Photoluminescence Properties / C. S. Lim, V. V. Atuchin, A. S. Aleksandrovsky, M. S. Molokeev, A. S. Oreshonkov / *J. Am. Ceram. Soc.* 2015. Vol. 98. P. 3223–3230.
9. Electronic spectra of  $Cs_2NaYbF_6$  and crystal field analyses of  $YbX_6^{3-}$  ( $X=F, Cl, Br$ ) / M. F. Reid, P. A. Tanner. *J. Phys. Chem.* 2006. Vol. 110. P. 14939–14942.
10. Up- and down-conversion emissions from  $Er^{3+}$  doped  $K_2YF_5$  and  $K_2YbF_5$  / P. A. Loiko, N. M. Khaidukov, J. Mendez-Ramos [and others]. *J. Lumin.* 2016. Vol. 170. P. 1–7.
11. Raman and Photoluminescence Spectra of Crystalline and Glassy  $GeS_{2x}Se_{2-2x}$  Solid Solutions / D. I. Bletska, E. M. Hryha, V. N. Kabatsii. / *Inorg. Mater.* 2007. V. 43. P. 105–111.
12. Phenomenology of  $\gamma$ -irradiation-induced changes in optical properties of chalcogenide semiconductor glasses: A case study of binary arsenic sulfides / M. Shpotyuk, A. Kovalskiy, R. Golovchak, O. Shpotyuk. *J Non Cryst Solids*. 2018. Vol. 498. P. 315–322.

13. Edge absorption spectra of crystalline and glassy  $\text{PbGeS}_3$  / D. I. Bletskan, V. N. Kabacij, I. P. Studenyak, V. V. Frolova. *Opt. Spectrosc.* 2007. Vol. 103. P. 772–776.
14. Optical properties and applications of chalcogenide glasses: a review / A. Zakery, S. R. Elliot. *J. Non-Crystal. Solids.* 2003. Vol. 330. P. 1–12.
15. Блецкан Д. И. Кристаллические и стеклообразные халькогениды Si, Ge, Sn и сплавы на их основе : монография в 2-х томах. Ужгород : Закарпаття, 2004. 290 с.
16. Ab initio and Raman study of medium range ordering in  $\text{GeSe}_2$  glass / R. Holomb, V. Mitsa, E. Akalin, S. Akyuz, M. Sichka. *J Non Cryst Solids.* 2013. V. 373–374. P. 51–56.
17. Phonon sideband of  $\text{Eu}^{3+}$  in sodium borate glasses / S. Tanabe, S. Todoroki, K. Hirao, N. Soga. *J Non Cryst Solids.* 1990. V. 122. P. 59–65.
18. Phonon sideband spectra and local structure around  $\text{Eu}^{3+}$  ions in sodium silicate glasses / S. Todoroki, S. Tanabe, K. Hirao, N. Soga. *J Non Cryst Solids.* 1991. V. 136. P. 213–218.
19. Elliott S. R. Chalcogenide Glasses. *Mater Sci Technol.* VCH. 1991. Vol. 9. 438 p.
20. Transmission loss characteristics of  $\text{As}_{40}\text{S}_{60}$  and  $\text{As}_{38}\text{Ge}_5\text{Se}_{57}$  glass unclad fibers / T. Kanamori, Y. Terunuma, S. Takahashi, T. Miyashita. *J. Non-Cryst. Solids.* 1985. V. 69. P. 231–242.
21. The Long-Wavelength Edge of Photographic Sensitivity and of the Electronic Absorption of Solids / F. Urbach. *Phys. Rev.* 1953. V. 92. P. 1324–1326.
22. On the Urbach rule in non-crystalline solids / M. Kranjčec, I. P. Studenyak, M. V. Kurik. / *J. Non-Cryst. Solids.* 2009. V. 355. P.54–57.
23. Theory of electron band tails and the Urbach optical-absorption edge / S. John, C. Soukoulis, M. H. Cohen, E. N. Economou. *Phys Rev Lett.* 1986. V. 57 (14). P. 1777–1780.
24. Urbach edge of crystalline and amorphous silicon: a personal review / G. D. Cody. *J. Non-Cryst. Solids.* 1992. V. 141. P.3–15.
25. Anomalous Urbach tail in GaAs / C. W. Greeff, H. R. Glyde. *Phys. Rev. B.* 1995. Vol. 51. P. 1778–1783.
26. Urbach rule in optics of condensed matter / M. V. Kurik. *Ukr. Fiz. Zhurn.* 1994. V. 39. P. 1058–1062.
27. Urbach rule and disordering processes in  $\text{Cu}_6\text{P}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_5\text{Br}_{1-y}\text{I}_y$  superionic conductors / I. P. Studenyak, M. Kranjčec, M. V. Kurik. *J. Phys. Chem. Solids.* 2006. V. 67. P. 807–817.
28. Exciton-phonon interaction in crystals of linear polyacenes / M. V. Kurik, L. I. Tsikora. *Phys. Stat. Sol. (b).* 1974. V. 66. P. 695–702.

29. The Urbach-Martienssen rule revisited / H. Sumi, A. Sumi. *J. Phys. Soc. Japan*. 1987. V. 56. P. 2211–2220.
30. Rayleigh and Mandelstam–Brillouin light scattering in chalcogenide glasses of the  $(\text{Sb}_2\text{S}_3)_x(\text{GeS}_2)_{100-x}$  system / I. I. Shpak, R. M. Yevych, A. I. Shpak, S. I. Perechinskiĭ, D. I. Bletskan, Yu. M. Vysochanskiĭ. *J Appl Spectrosc*. 2017. V. 84. P. 567–572.
31. Toward a Unified Theory of Urbach's Rule and Exponential Absorption Edges / J. Dow, D. Redfield. *Phys. Rev. B*. 1972. V. 5. P. 594–609.
32. Exciton-phonon interaction in crystalline and vitreous  $\text{SiO}_2$  / I. T. Godmanis, A. N. Trukhin, K. Huebner. *Phys. Status Solidi B*. 1983. V. 116. P. 279–287.
33. Disorder and the Optical-Absorption Edge of Hydrogenated Amorphous Silicon / G. D. Cody, T. Tiedje, B. Abeles, B. Brooks, Y. Goldstein. *Phys. Rev. Lett*. 1981. V. 47. P. 1480–1482.
34. Optical absorption edge and Urbach's rule in mixed single crystals of  $(\text{Ga}_x\text{In}_{1-x})_2\text{Se}_3$  in the indium rich region / D.I. Desnica, M. Kranjčec, B. Čelustka. *J. Phys. Chem. Solids*. 1991. V.52. P. 915–920.
35. Temperature dependence of the optical energy gap and Urbach-Martienssen's tail in the absorption spectra of the layered semiconductor  $\text{Tl}_2\text{GaInSe}_4$ . / B. Abay, H. S. Guder, H. Efeoglu, Y. K. Yogurtcu. *J. Phys. Chem. Solids*. 2001. V. 62. P. 747–752.
36. Urbach–Martienssen's tail in the absorption spectra of the ordered vacancy compound  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  / S. M. Wasim, G. Martin, C. Rincon, G. J. Sanchez Perez. *J. Appl. Phys*. 1998. V. 84. P. 5823–5825.
37. Temperature dependence of the Urbach edge in GaAs / S. R. Johnson, T. J. Tiedje. *J. Appl. Phys*. 1995. Vol. 78. P. 5609–5613.
38. Optical-absorption study of structural relaxation of ion-implanted a-Si / U. Zammit, K. N. Madhusoodanan, F. Scudieri [and others]. *Phys. Rev. B*. 1994. Vol. 49. P. 2163–2166.
39. Optical absorption edge and structural disorder in electron-irradiated  $\text{As}_2\text{S}_3$  chalcogenide glasses / I. I. Shpak, I. P. Studenyak, M. Kranjčec. *J. Optoelectron. Adv. Mater*. 2003. Vol. 5. P. 1135–1138.
40. Edge absorption spectra of crystalline and glassy  $\text{PbGeS}_3$  / D. I. Bletskan, V. N. Kabacij, I. P. Studenyak, V. V. Frolova. *Opt. Spectrosc*. 2007. Vol. 103. P. 772–776.
41. Effect of IR femtosecond laser irradiation on the structure of new sulfo-selenide glasses / L. Petit, N. Carlie, T. Anderson [and others]. *Opt. Mater*. 2007. Vol. 29. P. 1075–1083.

42. Effect of IR femtosecond laser irradiation on the structure of new sulfo-selenide glasses / L. Petit, N. Carlie, R. Villeneuve [and others]. *J. Non-Cryst. Solids*. 2006. V. 352. P. 5413–5420.
43. Some optical properties of  $\text{GeS}_2$ , single crystals / P. M. Nikolić, Z. V. Popović. *J. Phys. C: Solid State Phys.* 1979. V. 12. P. 1151–1156.
44. Solution-based fabrication of germanium sulphide doped with or without Li ions for solid electrolyte applications / B. K. Jin, Y. G. Cho, D. W. Shin, Y. G. Choi. *J. Ceram. Process. Res.* 2012. V. 13. P. 110–113.
45.  $\text{Er}^{3+}$  to glass matrix energy transfer in  $\text{Ga-Ge-S:Er}^{3+}$  system / T. Yu. Ivanova, A. A. Man'shina, A. V. Kurochkin [and others]. *J. Non-Cryst. Solids*. 2002. Vol. 298, №1. P. 7–14.
46. Up-conversion fluorescence in Er-doped chalcogenide glasses based on  $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3$  system / A. Tverjanovich, Ya. G. Grigoriev, S. V. Degtyarev [and others]. *J. Non-Cryst. Solids*. 2001. Vol. 286. P. 89–92.
47. Raman spectra of gallium sulfide based glasses / A. Tverjanovich, Yu. S. Tverjanovich, S. Loheyder. *J. Non-Cryst. Solids*. 1996. V. 208. P. 49–55.
48. Les Composés  $\text{L}_3\text{GaS}_6$  ( $\text{L}=\text{Dy, Ho, Er et Y}$ ), et le diagramme de phases du système  $\text{Y}_2\text{S}_3\text{-Ga}_2\text{S}_3$ . / A.-M. Lozac'h, S. Jaulmes, M. Guittard. *C.R. Acad. Sci. Paris, Series C*. 1971. Vol. 272. P. 1123–1126.
49. Clustering of rare earths in GeAs sulfide glass / B. G. Aitken, C. W. Ponadar, R. S. Quimby. *C.R. Chimie*. 2002. Vol. 5. P. 865–872.
50. Novel broad-band excitation of  $\text{Er}^{3+}$  luminescence in chalcogenide glasses / S. Q. Gu, S. Ramachandran, E. E. Reuter [and others]. *Appl. Phys. Lett.* 1995. V. 66. P. 670–672.
51. Chemical characteristics of Dy–S bonds in Ge–As–S glass / Y. G. Choi, J. H. Song, Y. B. Sin [and others]. *J. Non-Cryst. Solids*. 2007. Vol. 353. P. 1665–1669.
52. Absorption and mid-infrared emission spectroscopy of  $\text{Dy}^{3+}$  in Ge-As(or Ga)-S glasses / J. Heo, Y.B. Shin. *J. Non Cryst. Solids*. 1996. Vol. 196. P. 162–167.
53. Effect of Ga on the structure of Ge–Se–Ga glasses from thermal analysis, Raman and XPS measurements / K. Maeda, T. Sakai, K. Sakai [and others]. *J. Mater. El.* 2007. Vol. 18. P. 367–370.
54. Investigation of Ge based chalcogenide glasses doped with Er, Pr and Ho / J. Zavadil, P. Kostka, J. Pedlikova [and others]. *J. Non-Cryst. Solids*. 2010. Vol. 356. P. 2355–2359.



55. The effects of lanthanum addition on optical characteristics of Ge-Ga-S-AgI chalcogenide glasses / L. Li, Q. Jiao, G. Wang, X. Huang [and others]. *Infrared Phys. Techn.* 2017. Vol. 85. P. 86–91.
56. High-purity chalcogenide glasses for fiber optics / G. E. Snopatin, V. S. Shiryaev, V. G. Plotnichenko, E. M. Dianov. *Inorg. Mater.* 2009. Vol. 45. P. 1439–1460.
57. Superior photoluminescence (PL) of  $\text{Pr}^{3+}$ -In, compared to  $\text{Pr}^{3+}$ -Ga, selenide-chalcogenide bulk glasses and PL of optically-clad fiber / H. Sakr, D. Furniss, Z. Tang [and others]. *Opt. Express*. 2014. Vol. 22. P. 21236–21252.
58. Atomistic observation of photo-expansion and photocontraction in chalcogenide films by in situ EXAFS / A. Ganjoo, H. Jain, S. Khalid. *J. Non Cryst. Solids*. 2008. Vol. 354. P. 2673–2678.
59. Light induced effects & defects in chalcogenide glassy semiconductors: A review / A. Kumar, R. K. Shukla, A. Kumar, R. Gupta. *Infrared Phys Technol.* 2019. Vol. 102. P. 103056-1–103056-7.
60. Мотт Я., Дэвис Э. Электронные явления в некристаллических веществах. М.: Мир, 1982. 664 с.
61. Photoconductivity methods in materials research / M. Brinza, M. L. Benkhedir, J. Willekens [and others]. *J. Mater. Sci. Mater. Elect.* 2005. Vol. 16. P. 703–713.
62. Zakery A., Elliott S. R. Optical Nonlinearities in Chalcogenide Glasses and their Applications. Berlin, Heidelberg : Springer, 2010. 202 p.
63. Anomaly of the thickness dependence of photodarkening in amorphous chalcogenide films / K. Tanaka, S. Kyohya, A. Odajima. *Thin Solid Films*. 1984. V. 111. P. 195–200.
64. Photoinduced structural changes in obliquely deposited As- and Ge-based amorphous chalcogenides: correlation between changes in thickness and band gap / Y. Kuzukawa, A. Ganjoo, K. Shimakawa. *J. Non Cryst. Solids*. 1998. V. 227–230. P. 715–718.
65. Non-radiative recombination in chalcogenide glasses / R. A. Street. *Sol. Stat. Comm.* 1977. Vol. 24. P. 363–365.
66. Photocurrent enhancement in light-soaked  $\text{As}_2\text{S}_3$  glass / N. Toyosava, K. Tanaka. *Sol. Stat. Comm.* 1996. Vol. 97. P. 623–626.
67. Model for the Electronic Structure of Amorphous Semiconductors / P. W. Anderson. *Phys. Rev. Lett.* 1975. Vol. 34, №15. P. 953–955.
68. States in the Gap in Glassy Semiconductors / R. A. Street, N. F. Mott. *Phys. Rev. Lett.* 1975. Vol. 35, №19. P. 1293–1296.

69. Optically induced metastable paramagnetic states in amorphous semiconductors / S. G. Bishop, V. Strom, P. S. Taylor. *Phys. Rev. (B)*. 1977. Vol. 15. P. 2278–2285.
70. States in the gap and recombination in amorphous semiconductors / N. F. Mott, E. Davis, R. Street. *Phil. Mag.* 1975. Vol. 32, №5. P. 961–996.
71. Destructive clustering of metal nanoparticles in chalcogenide and oxide glassy matrices / M. V. Shpotyuk, O. I. Shpotyuk, J. Cebulski, S. Kozyukhin. *Nanoscale Res. Lett.* 2016. Vol. 11. P. 34-1–34-6.
72. Chalcogenide Cluster Complexes of Group Five Transition Metals: Synthetic and Structural Aspects / A. L. Gushchin, A. V. Rogachev, Y. S. Fomenko, M. N. Sokolov. *J. Struct. Chem.* 2019. Vol. 60 (10). P. 1531–1577.
73. Влияние  $\gamma$ -квантов на ИК поглощение в халькогенидных стеклообразных сплавах / Л. Ф. Конорова, Т. И. Ким, Н. С. Жданович, М. А. Литовский / *Ж. техн. физ.* 1985. Vol. 55(4). P. 788–791.
74. О структурных изменениях в стеклообразном AsGeSe, облученном большими дозами нейтронов / Л. Ф. Конорова, Н. С. Жданович, В. А. Дидик, И. М. Прудников. *ФТП*. 1989. Vol. 23(4). P. 706–709.
75. Влияние нейтронного облучения на инфракрасное поглощение в стеклообразном трисульфиде мышьяка / Л. Ф. Конорова, Н. С. Жданович. *ФТП*. 1993. Vol. 27(3). P. 470–473.
76. Влияние  $\gamma$ -квантов на ИК поглощение в стеклообразном AsGeSe, содержащим металлы / Л. Ф. Конорова, Т. И. Ким, Н. С. Жданович, М. А. Литовский. *ФТП*. 1987. Vol. 21(7), P. 1300–1302.
77. Destruction-polymerization transformations as a source of radiation-induced extended defects in chalcogenide glassy semiconductors / O. Shpotyuk, J. Filipecki, M. Shpotyuk. *Physica Status Solidi C*. 2013. Vol. 10(1). P. 125–128.
78. Radiation-induced effects in chalcogenide amorphous semiconductors: On the role of destruction-polymerization transformations / Ya. Shpotyuk, M. Shpotyuk. *J. Non Cryst. Solids*. 2013. Vol. 377, P. 46–48.
79. Compositional trends of  $\gamma$ -induced optical changes observed in chalcogenide glasses of binary As-S system / M. Shpotyuk, O. Shpotyuk, R. Golovchak, J. McCloy, B. Riley. *J. Non Cryst. Solids*. 2014. Vol. 386. P. 95–99.
80. Phenomenology of  $\gamma$ -irradiation-induced changes in optical properties of chalcogenide semiconductor glasses: A case study of binary arsenic sulfides / M. Shpotyuk, A. Kovalskiy, R. Golovchak, O. Shpotyuk. *J Non Cryst Solids*. 2018. Vol. 498. P. 315–322.
81. Вплив  $\gamma$ -випромінювання на край фундаментального оптичного поглинання халькогенідних стекол системи As-S / М. В. Шпотюк. *Вісник*

- нац. ун-ту «Львівська політехніка», серія Електроніка. 2014. Vol. 798. P. 84–92.
82. Photoluminescence in  $\gamma$ -irradiated vitreous and monocrystalline  $\text{As}_2\text{S}_3$  and  $\text{As}_2\text{Se}_3$  / B. T. Kolomiets, T. N. Mamontova, I. A. Domoryad, A. A. Babaev. *Phys. Stat. Sol. (a)*. 1971. Vol. 7. P. K29–K32.
  83. EPR study of defect formation and gamma-irradiation effects in Ge-S-Ga glasses / E. A. Zhilinskaya, V. Kh. Kudojarova, Z. G. Ivanova. *Phys. Chem. Glass*. 1996. Vol. 37(2). P. 68–72.
  84. Cotton S. Lanthanide and actinide chemistry. John Wiley & Sons, 2013. 272 p.
  85. Шпольский Э. З. Атомная физика. Т. 2. Основы квантовой механики и строение электронных оболочек атома. М. : Наука, 1974. 447 с.
  86. Пустоваров В. А. Люминесценция и релаксационные процессы в диэлектриках : учебное пособие. Екатеринбург : Уральский федеральный университет, 2015. 113 с.
  87. Optical Absorption Intensities of Rare-Earth Ions / B. R. Judd. *Phys. Rev.* 1962. Vol. 127. P.750–761.
  88. Intensities of Crystal Spectra of Rare-Earth Ions / G. S. Ofelt. *J. Chem. Phys.* 1962. Vol. 37. P. 511–520.
  89. Probabilities for Radiative and Nonradiative Decay of  $\text{Er}^{3+}$  in  $\text{LaF}_3$  / M. J. Weber. *Phys. Rev.* 1967. Vol. 157. P. 262–272.
  90. Пржевуский А. К., Никоноров Н. В. Конденсированные лазерные среды : учебное пособие. СПб. : СПбГУ ИТМО, 2009. 147 с.
  91. Radiative and multiphonon relaxation of rare-earth ions in  $\text{Y}_2\text{O}_3$  / M. J. Weber. *Phys. Rev.* 1968. Vol. 171, № 2. P. 283–291.
  92. Radiative and non-radiative transitions of excited  $\text{Ti}^{3+}$  cations in sapphire / A. Shirakov, Z. Burshtein, Y. Shimony [and others]. *Sci Rep*. 2019. V. 9. P. 18810-1–18810-9.
  93. Асабина Е. А. Дефекты в твердых телах и их влияние на свойства функциональных материалов. Нижний-Новгород : НГУ. 2012. 65 с.
  94. Emission spectra of  $\text{Ge}_{25}\text{Ga}_{1.7}\text{As}_{8.3}\text{S}_{65}$  glass doped with  $\text{Sm}^{3+}$  and  $\text{Nd}^{3+}$  / E. Lupan. *J Non-Oxide Glass*. 2009. V. 1, No. 3. P. 183–189.
  95. The environment of  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$  in chalcogenide glasses containing gallium and germanium / Yu. S. Tver'yanovich, S. V. Degtyarev, S. S. Pivovarov [and others]. *J. Non Cryst. Solids*. 1999. Vol. 256–257. P. 95–99.
  96.  $\text{Ln}^{3+}$  (Ln= Eu, Dy, Sm, and Er) ion-doped  $\text{YVO}_4$  nano/microcrystals with multiform morphologies: Hydrothermal synthesis, growing mechanism, and

- luminescent properties / Zh. Xu, X. Kang, Ch. Li [and others]. *Inorg. Chem.* 2010. Vol. 49, №14. P. 6706–6715.
97. Temperature dependence of upconversion luminescence in erbium-doped tellurite glasses / X. Shen, Q. Nie, T. Xu, Sh. Dai, X. Wang. *J. Lumin.* 2010. Vol. 130. P. 1353–1356.
  98. Upconversion and color tunability in  $\text{Tm}^{3+}/\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  doped low phonon energy bismuth tellurite glasses / N. Q. Wang, X. Zhao, C.M. Li [and others]. *J. Lumin.* 2010. Vol. 130. P. 1044–1047.
  99. Непрерывные волоконные лазеры средней мощности / А. С. Курков, Е. М. Дианов. *Квантовая электроника*. 2004. Т. 34, №10. С. 881–900.
  100. Upconversion luminescence in  $\text{Er}^{3+}$  doped  $\text{Ga}_{10}\text{Ge}_{25}\text{S}_{65}$  glass and glass-ceramic excited in the near-infrared / W. Lozano, C. B. Ara, Y. Ledemi, Y. Messaddeq. *J. Appl. Phys.* 2013. Vol. 113. P. 083520-1–083520-6.
  101. Raman investigation of structural photoinduced irreversible changes of  $\text{Ga}_{10}\text{Ge}_{25}\text{S}_{65}$  chalcogenide glasses / S. H. Messaddeq, M. Siu Li, D. Lezal, [and others]. *J. Optoelectronics & Adv. Mater.* 2001. Vol. 3. P. 295–302.
  102. 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 [and others]. *Physica B Condens. Matter*. 2013. Vol. 411, №15. P. 35–39.
  103. Stokes and anti-Stokes luminescence of  $\text{Er}^{3+}$  doped  $\text{Ga}_{10}\text{Ge}_{25}\text{S}_{65}$  glass excited at 980 and 532 nm / M. L. Frej, E. Valdez, C. B. de Araújo [and others]. *J. Appl. Phys.* 2010. Vol. 108. P. 093514-1–093514-5.
  104.  $\text{Er}^{3+}$  doped and  $\text{Er}^{3+}/\text{Pr}^{3+}$  co-doped gallium-antimony-sulphur chalcogenide glasses for infrared applications / Ge Li, Lini Li, Xinyu Huang, [and others]. *Opt. Mater. Express*. 2016. Vol. 6. P. 3849–3856.
  105. Sensitizing effect of  $\text{Tm}^{3+}$  on 2.9  $\mu\text{m}$  emission from  $\text{Dy}^{3+}$ -doped  $\text{Ge}_{25}\text{Ga}_5\text{S}_{70}$  glass / J. Heo, W. Y. Cho, W. J. Chung. *J. Non Cryst. Solids*. 1997. Vol. 212(s2–3). P. 151–156.
  106. 2.7  $\mu\text{m}$  fluorescence radiative dynamics and energy transfer between  $\text{Er}^{3+}$  and  $\text{Tm}^{3+}$  ions in fluoride glass under 800 nm and 980 nm excitation / Y. Tian, R. Xu, L. Hu, J. Zhang. / *J Quant Spectrosc Radiat Transf.* 2012. Vol. 113. P 87–95.
  107. Energy transfer processes in  $\text{Er}^{3+}$ -doped and  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Pr}^{3+}$ -codoped ZBLAN glasses / P. S. Golding, S. D. Jackson, T. A. King, M. Pollnau. *Phys. Rev. B*. 2000. Vol. 62, P. 856–864.
  108. Determination de la structure cristalline de  $\text{EuGa}_2\text{S}_4$  / R. Roques, R. Rimet, J. P. Declercq, G. Germain / *Acta Crystallogr., Sect. B*. 1979. Vol. 35. P. 555–557.

109. Energy Transfers between  $\text{Eu}^{2+}$  and  $\text{Er}^{3+}$  in  $\text{EuGa}_2\text{S}_4:\text{Er}$  / C. Barthou, P. Benalloul, B. G. Tagiev [and others]. *J. Phys. Condens. Matter*. 2004. Vol. 16. P. 8075–8084.
110. Infrared Luminescence of  $\text{Er}^{3+}$  in Calcium Thiogallate / A. N. Georgobiani, A. N. Gruzintsev, P. Benallol [and others]. *J. Electrochem. Soc.* 2001. Vol. 148. P. 167–170.
111. Temperature effect on the photoluminescence intensity and  $\text{Eu}^{2+}$  excited state lifetime in  $\text{EuGa}_2\text{S}_4$  and  $\text{EuGa}_2\text{S}_4:\text{Er}^{3+}$  / A. N. Georgobiani, B. G. Tagiev, O. B. Tagiev [and others]. *Inorg Mater*. 2009. Vol. 45, P. 116–122.
112. Photoluminescence of  $\text{EuGa}_2\text{Se}_4:\text{Nd}^{3+}$  / A. M. Pashayev, B. G. Tagiyev, S. A. Abushov [and others]. *Optics and Photonics Journal*. 2012. Vol. 2. P. 59–63.
113. Вайнштейн Б. К. Дифракция рентгеновских лучей на цепных молекулах. М. : Изд-во АН СССР, 1963. 372 с.
114. Эндерби Дж. Исследование жидкостей методом рассеяния нейтронов. Физика простых жидкостей / под. ред. Г. Темперли, Дж. Рашбука. М. : Мир, 1973. С. 67–98.
115. Данилов В. И. Строение и кристаллизация жидкостей. К. : АН УССР, 1956. 568 с.
116. Лашко А. С. О применении анализа Фурье при расшифровке рентгенограм гидкостей. *Вопросы физики металлов и металоведение* : сб. научн. работ лаборатории металлофизики. К. : Выща шк., 1954. №5. С. 15–20.
117. Лашко А. С. Определение функции атомного распределения в многоатомных гидкостях. *Вопросы физики металлов и металоведение* : сб. научн. работ лаборатории металлофизики. К. : Выща шк., 1955. № 6. С. 66–70.
118. Воробьев Ю. В., Добровольский В. Н., Стриха В. И. Методы исследования полупроводников. К. : Выща шк., 1988. 230 с.
119. 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 [and others]. *J Non Cryst Solids*. 2018. Vol. 498. P. 380–385.
120. Glass formation region and X-ray analysis of the glassy alloys in  $\text{AgGaSe}_2+\text{GeS}_2\rightleftharpoons\text{AgGaS}_2+\text{GeSe}_2$  system / V. V. Halyan, M. V. Shevchuk, G. Ye. Davydyuk [and others]. *Semiconductor physics, quantum electronics & optoelectronics*. 2009. Vol. 12, №2. P. 138–142.
121. The structure of glassy  $\text{HgS--GeS}_2$  / V. V. Halyan, H. Ye. Davydyuk, O. V. Parasyuk, A. H. Kevshyn. *Semiconductor Physics, Quantum Electronics and Optoelectronics*. 2005. Vol. 8. P. 35–37.

122. Concentration dependence of the optical properties of glassy alloys in the HgS-Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-GeS<sub>2</sub> system / A. Kevshin, V. Halyan, G. Davydyuk [and others]. *Glass Phys Chem*. 2010. Vol. 36. P. 27–32.
123. Phase equilibria in the HgS-Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-GeS<sub>2</sub> system / I.D. Olekseuk, I.I. Mazurets, O.V. Parasyk. *J. Alloys Comp*. 2006. V. 417. P. 131–137.
124. Phase equilibria in the quasi-ternary system Ag<sub>2</sub>S–Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>–In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> and optical properties of (Ga<sub>55</sub>In<sub>45</sub>)<sub>2</sub>S<sub>300</sub>, (Ga<sub>54.59</sub>In<sub>44.66</sub>Er<sub>0.75</sub>)<sub>2</sub>S<sub>300</sub> single crystals / I. A. Ivashchenko, I. V. Danyliuk, I. D. Olekseyuk, V. Z. Pankevych, V. V. Halyan. *J Solid State Chem*. 2015. Vol. 227. P. 255–264.
125. Systèmes L<sub>2</sub>S<sub>3</sub>–Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub> (L = La, Ce, Dy, Er et Y). Diagrammes de phases / A. M. Loireau-Lozac'h, M. Guittard, J. Flahaut. *Mater. Res. Bull.* 1977. Vol. 12. P. 881–886.
126. 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. DOI: 10.5772/intechopen.81445.
127. Infrared luminescence in Bi-doped Ge-S and As-Ge-S chalcogenide glasses and fibers / V. Plotnichenko, D. Philippovskiy, V. Sokolov [and others]. *Opt Mater Exp*. 2014. Vol. 4. P. 366–374.
128. Study of platinum impurity atom state in vitreous arsenic selenide / G. Bordovsky, A. Marchenko, T. Rabchanova [and others]. *Semiconductors*. 2012. Vol. 46. P. 878–881.
129. Structural chemical states of dopant atoms of platinum and gold in glass-like arsenic selenides / A. Marchenko, T. Rabchanova, P. Seregin, [and others]. *Glass Phys Chem*. 2016. Vol. 42. P. 43–49.
130. Physico-chemical and physical properties of glasses of the HgSe-GeSe<sub>2</sub> system / I. D. Olekseuk, V. V. Bozhko, O. V. Parasyuk [and others]. *Functional Materials*. 1999. Vol. 6, № 3. P. 550–553.
131. The Ag<sub>2</sub>S-HgS-GeS<sub>2</sub> system at 670K and the crystal structure of the Ag<sub>2</sub>HgGeS<sub>4</sub> compound / O. V. Parasyuk, L. D. Gulay, L. V. Piskach, O. P. Gagalovska. *J. Alloys Comp*. 2002. Vol. 336. P. 213–217.
132. Мотря С. Ф. Тройные системы ртуть – германий (олово) – сера (селен). Получение и свойства сложных полупроводников. К. : УМК ВО, 1991. С. 17–26.
133. Скрышевский А. Ф. Структурный анализ жидкостей и аморфных тел : учеб. пособие для студентов вузов. М. : Высш. шк., 1980. 328 с.
134. Glass formation and properties of chalcogenide systems. RDF studies on the structure of vitreous GeS<sub>2</sub> and GeSe<sub>2</sub> / M. Pohle, A. Feltz, H. Steil, G. Herms. *J. Non-Cryst. Solids*. 1985. Vol. 69, № 2–3. P. 283–291.

135. Татарина Л. И. Структура твердых аморфных и жидких веществ. М. : Наука, 1983. 151 с.
136. Radial Distribution Studies of Glassy  $\text{Ge}_x\text{S}_{1-x}$  alloys / S. C. Rowland, S. Narasimhan, A. Bienenstock. *J. Appl. Phys.* 1972. Vol. 43. P. 2741–2745.
137. A neutron diffraction study of glassy  $\text{GeS}_2$  / I. A. Petri, P. S. Salmon. *J. Non-Cryst. Solids*. 2001. Vol. 293–295. P. 169–174.
138. Склоутворення в квазіпотрійній системі  $\text{Ag}_2\text{Se}-\text{Ga}_2\text{Se}_3-\text{GeSe}_2$  / І. Д. Олексюк, Г. П. Горгут, Ю. Я. Продоус. *Укр. хім. журн.* 2001. Т. 67, №6. С. 68–69.
139. Structure determination of Ag-Ge-S glasses by isotopic substitution neutron diffraction / J. H. Lee, A. P. Owens, A. Pradel [and others]. *J. Non-Cryst. Solids*. 1995. Vol. 192–193. P. 57–60.
140. X-ray analysis of the structure of Ge-S-Ag glasses / L. Cervinka, L. Tichy, J. Bergerova. *J. Non-Cryst. Solids*. 1998. Vol. 232–234. P. 335–340.
141. Dynamics of vitreous Ag-Ge-Se / R. J. Dejus, D. J. Le Poire, S. Susman, K. J. Volin, D. L. Price. *Phys. Rev. B*. 1991. Vol. 44, № 21. P. 11705–11713.
142. Пирсон У. Кристаллохимия и физика металлов и сплавов. Часть 1. М. : Мир, 1977. 420 с.
143. Structure determination of Ag-Ge-S glasses using neutron diffraction / J. H. Lee, A. P. Owens, A. Pradel [and others]. *Phys. Rev. B*. 1996. Vol. 54, № 6. P. 3895–3909.
144. Structural study of  $\text{GeS}_2-\text{Ag}_2\text{S}$  glassy system by silver K-edge EXAFS experiments made at room and low temperature / A. Ibanez, P. Armand, E. Philippot, H. Dexpert. *Solid State Ion.* 1993. Vol. 59, № 1–2. P. 157–165.
145. Floppy modes and relaxation in  $\text{Ge}_x\text{Se}_{1-x}$  glasses / Y. Wang, K. Murase. *J. Non-Cryst. Solids*. 2003. Vol. 326–327. P. 379–384.
146. Isothermal sections of the quasi-ternary systems  $\text{Ag}_2\text{S}(\text{Se})-\text{Ga}_2\text{S}(\text{Se})_3-\text{In}_2\text{S}(\text{Se})_3$  at 820 K and the physical properties of the ternary phases  $\text{Ga}_{5.5}\text{In}_{4.5}\text{S}_{15}$ ,  $\text{Ga}_6\text{In}_4\text{Se}_{15}$  and  $\text{Ga}_{5.5}\text{In}_{4.5}\text{S}_{15}:\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Ga}_6\text{In}_4\text{Se}_{15}:\text{Er}^{3+}$  / I. A. Ivashchenko, I. V. Danyliuk, L. D. Gulay, V. V. Halyan, I. D. Olekseyuk. *J Solid State Chem.* 2016. Vol. 237. P. 113–120.
147. New single-crystalline phases in the system  $\text{Ga}_2\text{S}_3-\text{In}_2\text{S}_3$  / V. Kramer, R. Nitsche, J. Ottemann. *J. Cryst. Growth*. 1970. Vol. 7. P. 285–289.
148. Crystal structure  $\text{GaInS}_3$  and  $\text{GaInSe}_3$  / G. G. Guseinov, I. R. Amiraslanov, A. S. Guliyev, H. S. Mamedov. *Inorg. Mater.* 1987. Vol. 23. P. 854–856.
149. Laser stimulated piezo-optics of  $\gamma$ -irradiated  $(\text{Ga}_{55}\text{In}_{45})_2\text{S}_{300}$  and  $(\text{Ga}_{54.59}\text{In}_{44.66}\text{Er}_{0.75})_2\text{S}_{300}$  single crystals / I. V. Kityk, V. O. Yukhymchuk, A. Fedorchuk, V. V. Halyan [and others]. *J. Alloy. Compd.* 2017. Vol. 722. P. 265–271.

150. WinCSD: software package for crystallographic calculations (Version 4) / L. Akselrud, Y. Grin. *J. Appl. Cryst.* 2014. Vol. 47. P. 803–805.
151. Second anion coordination for wurtzite and sphalerite chalcogenide derivatives as a tool for the description of anion sub-lattice / A. O. Fedorchuk, O. V. Parasyuk, I. V. Kityk. *Mater. Chem. Phys.* 2013. Vol. 139. P. 92–99.
152. Einkristalle von A-Nd<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, U-Ho<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, D-Er<sub>2</sub>S<sub>3</sub> und E-Lu<sub>2</sub>S<sub>3</sub> durch Oxidation reduzierter Chloride der Lanthanide mit Schwefel / T. Schleid, F. Lissner. *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1992. Vol. 615. P. 19–26.
153. Structure du trisulfure de lanthane et de gallium / M. Julien-Pouzol, S. Jaulmes, C. Dagron. *Acta Crystallogr. B.* 1982. Vol. 38. P. 1566–1568.
154. Synthesis, structure and theoretical studies of a new ternary non-centrosymmetric  $\beta$ -LaGaS<sub>3</sub> / Peng Li, Long-Hua Li, Ling Chen, Li-Ming Wu. *J Solid State Chem.* 2010. Vol. 183. P.444–450.
155. Фазові рівноваги в системах La<sub>2</sub>S<sub>3</sub> – Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub> – In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, Y(Ho,Pr)<sub>3</sub>Ga<sub>1,67</sub>S<sub>7</sub> – La<sub>3</sub>Ga<sub>1,67</sub>S<sub>7</sub>, La<sub>3</sub>In<sub>1,67</sub>S<sub>7</sub> – La<sub>3</sub>Ga<sub>1,67</sub>S<sub>7</sub>, Pr<sub>3</sub>In<sub>1,67</sub>S<sub>7</sub> – La<sub>3</sub>In<sub>1,67</sub>S<sub>7</sub> при 770 К та фізичні властивості монокристалів (Ga<sub>70</sub>La<sub>30</sub>)<sub>2</sub>S<sub>300</sub>, (Ga<sub>69,75</sub>La<sub>29,75</sub>Er<sub>0,5</sub>)<sub>2</sub>S<sub>300</sub> / І. А. Іващенко, П. В. Тищенко, В. В. Галян [та ін.]. *Науковий вісник Ужгородського університету (Сер. Хімія)*. 2017. №2(38). С. 53–57.
156. X-ray crystallographic study of the optically active semiconductor (Ga<sub>x</sub>In<sub>1-x</sub>)<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> / J. Ye, T. Hanada, Y. Nakamura, O. Nittono. *Phys. Rev. B.* 2000. Vol. 62. P. 16549–16554.
157. Gallium indium sulfide layers obtained by modulated flux deposition / C. Sanz, C. Guillen, M. T. Gutierrez. *J. Phys. D Appl. Phys.* 2008. Vol. 41, № 23. P. 235103–235108.
158. Comparisons of the structural and optical properties of o-AgInS<sub>2</sub>, t-AgInS<sub>2</sub>, and c-AgIn<sub>5</sub>S<sub>8</sub> nanocrystals and their solid-solution nanocrystals with ZnS / S. P. Hong, H. K. Park, J. H. Oh, [and others]. *J. Mater. Chem.* 2012. Vol. 22. P. 18939–18949.
159. Phase equilibria in the quasi-ternary system Ag<sub>2</sub>Se–Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>–In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> and physical properties of (Ga<sub>0.6</sub>In<sub>0.4</sub>)<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>, (Ga<sub>0.594</sub>In<sub>0.396</sub>Er<sub>0.01</sub>)<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> single crystals / I. A. Ivashchenko, I. V. Danyliuk, I. D. Olekseyuk, V. V. Halyan. *J. Solid State Chem.* 2014. Vol. 210. P. 102–110.
160. Crystal growth and phase investigations in multi-component systems by vapour transport / R. Nitsche. *J. Cryst. Growth.* 1971. Vol. 9. P. 238–243.
161. Darstellung und Kristalldaten der isotypen Aluminum (Gallium)-Indium-Sulfide Al<sub>2</sub>In<sub>4</sub>S<sub>9</sub> und Ga<sub>2</sub>In<sub>4</sub>S<sub>9</sub>. Preparation and Crystal Data of the Isotypic Aluminium (Gallium) Indium Sulphides Al<sub>2</sub>In<sub>4</sub>S<sub>9</sub> and Ga<sub>2</sub>In<sub>4</sub>S<sub>9</sub> / M. Schulte Kellinghaus, V. Kramer. *Z. Naturforsch. B.* 1982. Vol. 37. P. 390–391.



162. Crystal structures of GaInS<sub>3</sub> and GaInSe<sub>3</sub> / G. G. Guseinov, I. R. Amiraslanov, A. S. Kuliev [and others]. *Izv. Akad. Nauk SSSR: Neorg. Mater.* 1987. Vol. 23. P. 854–856.
163. Crystal structure of orthorhombic GaInS<sub>3</sub>. / G. G. Guseinov, I. R. Amiraslanov, A. S. Kuliev, Kh. S. Mamedov. *Kristallografiya*. 1987. Vol. 32, N. 1. P. 140–141.
164. Crystal structure of gallium indium sulfide (GaInS<sub>3</sub>) / G. G. Guseinov, M. G. Kyazimov, A. S. Suliev, I. R. Amiraslanov, G. S. Mekhtiev. *Dokl. Akad. Nauk AzSSR*. 1988. Vol. 44, N. 7. P. 26–30.
165. Synthesis of a new semiconductor Ga<sub>0.5</sub>In<sub>1.5</sub>S<sub>3</sub> with given structure / I. R. Amiraslanov, F. Y. Asadov, B. A. Maksimov [and others]. *Kristallografiya*. 1990. Vol. 35. P. 332–336.
166. Structure and intercalation of the two-packet polytype of GaInS<sub>3</sub> (b,II) / I. R. Amiraslanov, Yu. G. Asadov, R. B. Valiev, A. A. Musaev, G. G. Guseinov. *Kristallografiya*. 1990. Vol. 35, N. 5. P. 766–767.
167. Синтез, рентгенографическое исследование и оптические свойства кристаллов типа Ga<sub>0.5-x</sub>Sn<sub>x</sub>In<sub>1.5</sub>S<sub>3</sub> / Г. Г. Гусейнов, Ш. М. Эйвазова, В. О. Алиев, В. А. Гасымов. *Химия и химическая технология*. 2004. Т. 47(3). С. 62–65.
168. Electronic Band Structure and Optical Properties of Sr<sub>n+1</sub>Ti<sub>n</sub>O<sub>3n+1</sub> Ruddlesden–Popper Homologous Series / A. H. Reshak, S. Auluck, I. V. Kityk [and others]. *J. Phys. Condens. Matter*. 2008. Vol. 20. P. 325213–325217.
169. Electronic structure of cadmium selenogallate CdGa<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> as studied using ab initio calculations and X-ray photoelectron spectroscopy / A. A. Lavrentyev, B. V. Gabrelian, I. Y. Nikiforov [and others]. *J. Alloys Compd.* 2009. Vol. 481. P. 28–34.
170. Density of electronic states and dispersion of optical functions of defect chalcopyrite CdGa<sub>2</sub>X<sub>4</sub> (X=S, Se): DFT study / A. H. Reshak, S. A. Khan. *Mater. Res. Bull.* 2013. Vol. 48. P. 4555–4564.
171. Electronic structure of non-centrosymmetric AgCd<sub>2</sub>GaS<sub>4</sub> and AgCd<sub>2</sub>GaSe<sub>4</sub> single crystals / V. L. Bekenev, V. V. Bozhko, O. V. Parasyuk [and others]. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 2012. Vol. 185. P. 559–566.
172. Structural, elastic, electronic, and optical properties of defect-chalcopyrite structure CdGa<sub>2</sub>X<sub>4</sub> (X= S, Se) compounds / S.-H. Ma, Z.-Y. Jiao, X. Z. Zhang / *J. Mater. Sci.* 2012. Vol. 47. P. 3849–3854.
173. Origin of electronic properties of PbGa<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> crystal: experimental and theoretical investigations / T. Babuka, I. V. Kityk, O. V. Parasyuk [and others]. *J. Alloy. Compd.* 2015. V. 633. P. 415–423.

174. The electronic structure of defect chalcopyrite  $\text{CdGa}_2\text{Se}_4$  as determined from first principles calculations and X-ray spectroscopy studies / A. A. Lavrentyev, B. V. Gabrelian, P. N. Shkumat [and others]. *J. Struct. Chem.* 2015. Vol. 56 P. 492–496.
175. J. F. Moulder, W.E. Stickle, P. E. Sobol, K. E. Bomben. Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy / Ed. by J. Chastian. Eden Prairie, Minnesota : Perkin-Elmer, 1992. 261 p.
176. Electronic structure of  $(\text{Ga}_{55}\text{In}_{45})_2\text{S}_{300}$  and  $(\text{Ga}_{54.59}\text{In}_{44.66}\text{Er}_{0.75})_2\text{S}_{300}$  single crystals / O. Y. Khyzhun, V. V. Halyan, I. V. Danyliuk, I. A. Ivashchenko / *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 2016. Vol. 27. P. 3258–3264.
177. Electronic structure and fundamental absorption edges of  $\text{K}\text{Pb}_2\text{Br}_5$ ,  $\text{K}_{0.5}\text{Rb}_{0.5}\text{Pb}_2\text{Br}_5$ , and  $\text{Rb}\text{Pb}_2\text{Br}_5$  single crystals / A. Y. Tarasova, L. I. Isaenko, V. G. Kesler [and others]. *J. Phys. Chem. Solids.* 2012. Vol. 73 P. 674–682.
178.  $\text{I}_{1-x}\text{In}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}_2$  ( $x = 0, 0.1, 0.2, 0.25$ ) single-crystalline alloys as promising non-linear optical materials / G. L. Myronchuk, G. E. Davydyuk, O. V. Parasyuk [and others]. *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* 2013. Vol. 24. P. 3555–3563.
179. Electronic structure of tungsten and molybdenum germanides synthesized at high pressures / O.Y. Khyzhun, Y.V. Zaulychny, E.A. Zhurakovsky. *J. Alloys Compd.* 1996. Vol. 244. P. 107–112.
180. Electronic structure of face-centred cubic  $\text{MoO}_2$ : A comparative study by the full potential linearized augmented plane wave method, X-ray emission spectroscopy and X-ray photoelectron spectroscopy / O. Y. Khyzhun, V. L. Bekenev, Y. M. Solonin. *J. Alloys Compd.* 2008. Vol. 459. P. 22–28.
181. Kurmaev E. Z., Cherkashenko V. M., Finkelstein L. D. X-ray Spectra of Solids. Moscow : Nauka, 1988. 175 p.
182. Zhurakovsky E. A., Nemchenko V. F. Kinetic Properties and Electronic Structure of Interstitial Phases. Kyiv : Naukova Dumka, 1989. 304 p.
183. Meisel A., Leonhardt G., Szargan R. X-ray Spectra and Chemical Binding. Berlin / Heidelberg : Springer, 1989. 458 p.
184. Rare-earth transition-metal chalcogenides / Kwasi Mitchell, James A. Ibers. *Chem. Rev.* 2002. Vol. 102 P. 1929–1952.
185. Recent developments in rare-earth doped materials for optoelectronics / A. J. Kenyon. *Prog. Quantum. Electron.* 2002. Vol. 26. P. 225–284.
186. Bünzli J.-C.G., Pecharsky V. K. Lanthanide luminescence: from a mystery to rationalization, understanding, and applications : Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths. Amsterdam : Netherland-Oxford, Elsevier B. V. 2016. Vol. 50. P. 141–176.

187. Heo J., Chung W.J. Rare-earth-doped chalcogenide glass for lasers and amplifiers / J.-C. Adam, X. Zhang [and others]. *Chalcogenide Glasses. Preparation, Properties and Applications*. Cambridge, UK : Woodhead Publishing Limited, 2014. P. 347–378.
188. The quasi-ternary system  $\text{La}_2\text{S}_3\text{--Er}_2\text{S}_3\text{--Ga}_2\text{S}_3$  and quaternary compounds of the composition  $\text{La}(\text{Pr})_{1.5}\text{Tb}(\text{Y}, \text{Ho})_{1.5}\text{Ga}_{1.67}\text{S}_7$  / I. Ivashchenko, I. Danyliuk, L. Gulay, V. Halyan [and others]. *Chem. Met. Alloys*. 2016. Vol. 9. P. 105–112.
189.  $\text{AgGaSiSe}_4$ : growth, crystal and band electronic structure, optoelectronic and piezoelectric properties / A. S. Krymus, I. V. Kityk, P. Demchenko [and others]. *Mater. Res. Bull.* 2017. Vol. 95. P. 177–184.
190. Interfacial chemistry-modified QD-coupled CdTe solid nanowire and its hybrid with graphene quantum dots for enhanced photocurrent properties / S. Premkumar, D. Nataraj, G. Bharathi [and others]. *Chem. Select.* 2017. Vol. 2. P. 10771–10781.
191. Mechanism of linear and nonlinear optical effects of chalcopyrite  $\text{LiGaX}_2$  ( $\text{X}=\text{S}, \text{Se}, \text{and Te}$ ) crystals / C. Bai, Z. S. Lin, Z. Z. Wang, C.T. Chen. *J. Appl. Phys.* 2008. Vol. 103. P. 083111-1–083111-6.
192. First-principles calculations of the structural, elastic, electronic and optical properties of orthorhombic  $\text{LiGaS}_2$  and  $\text{LiGaSe}_2$  / T.-H. Ma, C.-H. Yang, Y. Xie [and others]. *Physica B Condens. Matter*. 2010. Vol. 405. P. 363–368.
193. Novel photocatalytic water splitting solar-to-hydrogen energy conversion:  $\text{CdLa}_2\text{S}_4$  and  $\text{CdLa}_2\text{Se}_4$  ternary semiconductor compounds / A. H. Reshak. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2018. Vol. 20. P. 8848–8858.
194. Systematic synthesis and analysis of change in morphology, electronic structure and photoluminescence properties of pyrazine intercalated  $\text{MoO}_3$  hybrid nanostructures / S. Rajagopal, D. Nataraj, O. Y. Khyzhun [and others]. *CrystEngComm*. 2011. Vol. 13. P. 2358–2368.
195. Valence band electronic structure of  $\text{V}_2\text{O}_5$  as determined by resonant soft X-ray emission spectroscopy / O. Y. Khyzhun, T. Strunskus, W. Grünert, Ch. Wöll. *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.* 2005. Vol. 149. P. 45–50.
196. Physical Properties of the  $(\text{Ga}_{70}\text{La}_{30})_2\text{S}_{300}$ ,  $(\text{Ga}_{69.75}\text{La}_{29.75}\text{Er}_{0.5})_2\text{S}_{300}$  Single Crystals / I. A. Ivashchenko, V. V. Halyan, A. H. Kevshyn [and others]. *Acta Phys. Pol.* 2018. V. 133. P. 994–996.
197. Electronic structure and optical properties of  $(\text{Ga}_{70}\text{La}_{30})_2\text{S}_{300}$  and  $(\text{Ga}_{69.75}\text{La}_{29.75}\text{Er}_{0.5})_2\text{S}_{300}$  single crystals, novel light-converting materials / V. V. Halyan, O. Y. Khyzhun, I. A. Ivashchenko [and others]. *Physica B Condens. Matter*. 2018. Vol. 544. P. 10–16.

198. Optical absorption edge in  $(\text{Ag}_3\text{AsS}_3)_x(\text{As}_2\text{S}_3)_{1-x}$  superionic glasses / I. P. Studenyak, M. Kranjec, Yu. Yu. Neimet, M. M. Pop. *Semiconductor Physics, Quantum Electronics and Optoelectronics*. 2012. Vol. 15. P. 147–151.
199. Effect of KI/AgI on the thermal and optical properties of the  $\text{GeS}_2\text{--In}_2\text{S}_3$  chalcogenide glasses / G. Wang, Q. Nie, X. Wang [and others]. *Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc.* 2010. Vol. 77, No 4. P. 821–824.
200. Preparation of chalcogenide glasses of As–S, Ge–S, Ge–Se systems from monoisotopic elements / M. F. Churbanova, G. E. Snopatin, V. S. Shiryaev [and others]. *J Non Cryst Solids*. 2013. Vol. 377. P. 12–15.
201. Raman and AFM studies of  $(\text{As}_2\text{S}_3)_{0.45}(\text{SbSI})_{0.55}$  thin films and bulk glass / Yu. M. Azhniuk, A. Villabona, A. V. Gomonnai [and others]. *J Non Cryst Solids*. 2014. V. 396-397. P. 36–40.
202. X-ray luminescence and spectroscopic characteristics of  $\text{Er}^{3+}$  ions in a glassy lithium tetraborate matrix / P. S. Danilyuk, P. P. Puga, A. I. Gomonnai [and others]. *Opt Spectrosc.* 2015. Vol. 118. P. 924–929.
203.  $\text{Yb}^{3+}$ -doped  $\text{GeS}_2\text{--Ga}_2\text{S}_3\text{--CsCl}$  glass with broad and adjustable absorption/excitation band for near-infrared luminescence / Bo Fan, Bai Xue, Xianghua Zhang [and others]. *Opt. Lett.* 2013. Vol. 38. P. 2280–2282.
204. Glass-Forming Region in the  $\text{Sm}_2\text{S}_3\text{--Ga}_2\text{S}_3\text{--EuS}$  System / I. B. Bakhtiyarli, A.S. Abdullayeva, O. Sh. Kerimli [and others]. *Inorg Mater.* 2019. Vol. 55. P. 623–627.
205. Минаев В. С. Стеклообразные полупроводниковые сплавы. М. : Металлургия, 1991. 407 с.
206. Optical properties of vitreous  $\text{GeS}_2$  / B. Voigt, M. Wolf. *J. Non-Cryst. Solids*. 1982. Vol. 51, № 3. P. 317–322.
207. Thermal and Optical Properties of  $\text{GeS}_2$ -Based Chalcogenide Glasses / X. F. Wang, X. J. Zhao, Z. W. Wang [and others]. *Mater. Sci. Eng. B*. 2004. Vol. 110. P. 38–41.
208. Urbach Rule in Solid State Physics / I. Studenyak, M. Kranjec, M. Kurik. *Int. J. Optics Appl.* 2014. Vol. 4(3). P. 76–83.
209. Phase equilibria in the  $\text{HgS--Ga}_2\text{S}_3\text{--GeS}_2$  system / I.D. Olekseuk, I.I. Mazurets, O.V. Parasyk. *J. Alloys Comp.* 2006. V. 417. P. 131–137.
210. Obtaining and optical properties of the glasses of the  $\text{GeS}_2\text{--HgS}$  system / B. D. Nechyporuk, I. D. Olekseyuk, V. O. Yukhymchuk [and others]. *Semiconductor Physics, Quantum Electronics and Optoelectronics*. 2007. V. 10, №3. P. 65–69.
211. Raman spectroscopy and X-ray diffraction studies of  $(\text{GeS}_2)_{100-x}(\text{SbSI})_x$  glasses and composites on their basis / V. M. Rubish, V. O. Stefanovich,

- V. M. Maryan, [and others]. *Semiconductor Physics, Quantum Electronics and Optoelectronics*. 2014. Vol. 17, №1. P. 61–66.
212. Study of thermal and optical properties of  $\text{GeS}_2\text{--Ga}_2\text{S}_3\text{--Ag}_2\text{S}$  chalcogenide glasses / G. Dong, H. Tao, X. Xiao [and others]. *Mater. Res. Bull.* 2007. Vol. 42. P. 1804–1810.
  213. Raman spectra of X–GeS zeolite matrices and the structure of As– $\text{Ge}_2\text{S}_3$  glasses / I. Fejsa, V. Mitsa, D. Bletsan. *J. Mol. Struct.* 1999. Vol. 480–481. P. 695–697.
  214. Structural interpretation of the infrared and Raman spectra of glasses in the alloy system  $\text{Ge}_{1-x}\text{S}_x$  / G. Lucovsky, F. L. Galeener, R. C. Keezer [and others]. *Phys. Rev. B*. 1974. Vol. 10 (12). P. 5134–5146.
  215. Glass forming tendency in Ga-Ge-S glasses: a structural approach / N. Chbani, A. M. Loireau-Lozac'h, F. Keller, S. Bénazeth / *J. Phys. IV France*. 1994. Vol. 4. P. C9-113–C9-116.
  216. Up-conversion luminescence efficiency in Er-doped chalcogenide glasses / A. Tverjanovich, Ya.G. Grigoriev, S.V. Degtyarev [and others]. *J. Non-Cryst. Solids*. 2003. Vol. 326–327, № 1. P. 311–315.
  217. Мотт Н., Дэвис Э. Электронные процессы в некристаллических веществах. М. : Мир, 1982. 366 с.
  218. Особенности проявления правила Урбаха в стеклообразных материалах / И. А. Вайнштейн, А. Ф. Зацепин, В. С. Кортов. *Физика и химия стекла*. 1999. Т. 25, № 1. С. 85–95.
  219. Правило Урбаха и континуальная неупорядоченность в некристаллических твердых телах / Я. Г. Клява. *ФТТ*. 1985. Т. 27, № 5. С. 1350–1353.
  220. Правило Урбаха в стеклах  $\text{PbO--SiO}_2$  / И. А. Вайнштейн, А. Ф. Зацепин, В. С. Кортов, Ю. В. Щапова. *ФТТ*. 2000. Т. 42, № 2. С. 224–229.
  221. Dual chemical role of Ag as an additive in chalcogenide glasses / M. Mitkova, Yu Wang, P. Boolchand. *Phys. Rev. Lett.* 1999. Vol. 83, № 19. P. 3848–3851.
  222. Electrical conductivity of  $\text{Ag}_2\text{S--Ga}_2\text{S}_3\text{--GeS}_2$  glasses / N. Chbani, A. Ferhat, A-M. Loireau-Lozac'h, J. Dugué. *J. Non-Cryst. Solids*. 1998. Vol. 231, № 4. P. 251–256.
  223. Application of Ag–Ge–Se based chalcogenide glasses on ion-selective electrodes / J. M. C. Garrido, F. Macoretta, M. A. Ureña, B. Arcondo. *J. Non-Cryst. Solids*. 2009. Vol. 355. P. 2079–2082.
  224. Бонч-Бруевич В. Л., Звягин И. П., Кайпер Р. [и др.]. Электронная теория неупорядоченных полупроводников. М. : Наука, 1981. 383 с.

225. Structural investigations of  $\text{GeS}_2\text{--Ga}_2\text{S}_3\text{--CdS}$  chalcogenide glasses using Raman spectroscopy / X. F. Wang, S.X. Gu, J.G. Yu, X.J. Zhao, H.Z. Tao. *Solid State Commun.* 2004. Vol. 130. P. 459–464.
226. Effect of the substitution of S for Se on the structure of the glasses in the system  $\text{Ge}_{0.23}\text{Sb}_{0.07}\text{S}_{0.70-x}\text{Se}_x$  / L. Petit, N. Carlie, K. Richardson [and others]. *J. Phys. Chem. Solids.* 2005. Vol. 66. P. 1788–1794.
227. Raman-active modes of a- $\text{GeSe}_2$  and a- $\text{GeS}_2$ : A first-principles study / K. Jackson, A. Briley, S. Grossman [and others]. *Phys. Rev. B.* 1999. Vol. 60. P. 14985–14989.
228. Effect of the substitution of S for Se on the structure and non-linear optical properties of the glasses in the system  $\text{Ge}_{0.18}\text{Ga}_{0.05}\text{Sb}_{0.07}\text{S}_{0.70-x}\text{Se}_x$  / L. Petit, N. Carlie, R. Villeneuve [and others]. *J. Non-Cryst. Solids.* 2006. Vol. 352. P. 5413–5420.
229. Far-infrared absorption in amorphous  $\text{Sb}_{15}\text{Ge}_x\text{Se}_{85-x}$  glasses / D. R. Goyal, A. S. Maan. *J. Non-Cryst. Solids.* 1995. Vol. 183. P. 182–185.
230. Photoluminescence study of glassy  $\text{Ge}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$  / Y. Wada, Y. Wang, O. Matsuda [and others]. *J. Non-Cryst. Solids.* 1996. Vol. 198-200. P. 732–735.
231. Systeme  $\text{GeS}_2\text{--Ga}_2\text{S}_3$ . Diagramme de phase obtention et proprietes des verres / A.M. Loireau-Lozac'h, M. Guittard. *Ann. Chim.* 1975. Vol. 10, № 2. P. 101–104.
232. Концентрационная зависимость оптических свойств стеклообразных сплавов системы  $\text{HgS-Ga}_2\text{S}_3\text{-GeS}_2$  / А. Г. Кевшин, В. В. Галян, Г. Е. Давидюк, О. В. Парасюк, И. И. Мазурец. *Физика и химия стекла.* 2010. Т. 36, №1. С. 37–43.
233.  $\text{Pr}^{3+}$ -doped Ge-Ga-S glasses for 1.3  $\mu\text{m}$  optical fiber amplifiers / K. Wei, D. P. Machewirth, J. Wenzel [and others]. *J. Non-Cryst. Solids.* 1995. Vol. 182. P. 257–261.
234. Raman spectroscopic analysis on the solubility mechanism of  $\text{La}^{3+}$  in  $\text{GeS}_2\text{--Ga}_2\text{S}_3$  glasses / Jong Heo, Joong Min Yoon, Sun-Youn Ryou. *J. Non-Cryst. Solids.* 1998. Vol. 238. P. 115–123.
235. Rare-earth-doped multicomponent Ge-based sulphide glasses / B. G. Aitken, R. S. Quimby. *J. Non-Cryst. Solids.* 1997. Vol. 213–214. P. 281–287.
236. Up-conversion luminescence of transparent  $\text{Er}^{3+}$ -doped chalcogenide glass-ceramics / R. Balda, S. Garcia-Revilla, J. Fernandez [and others]. *Opt. Mater.* 2009. Vol. 31, № 5. P. 760–764.
237. Photoluminescence in Er-doped  $\text{AgGaS}_2\text{--GeS}_2$  glasses / V. V. Halyan, A. H. Kevshyn, Yu. M. Kogut, [and others]. *Phys. Stat. sol. (c).* 2009. Vol. 6, №12. P. 2810–2813.

238. Вплив вмісту Er на ширину смуги фотолюмінісценції в стеклах  $\text{Ag}_{0,05}\text{Ga}_{0,05}\text{Ge}_{0,95}\text{S}_2\text{--Er}_2\text{S}_3$  / В. В. Галян, А. Г. Кевшин, Г. Є. Давидюк [та ін.]. *Укр. фіз. журн.* 2010. Т. 55, № 12. С. 1278–1282.
239. Photoluminescence in Er-doped Ge–Ga–Se glasses / K. Koughia, M. Munzar, D. Tonchev [and others]. *J. Lumin.* 2005. Vol. 112, № 1–4. P. 92–96.
240. Raman and infrared spectroscopic studies of Ge–Ga–Ag sulphide glasses / C. Julien, S. Barnier, M. Massot [and others]. *Mater. Sci. Eng. B.* 1994. Vol. 22. P. 191–200.
241. Preparation and characterization of glasses in the  $\text{Ag}_2\text{S}+\text{B}_2\text{S}_3+\text{GeS}_2$  system / Q. Mei, J. Saienga, J. Schrooten [and others]. *J. Non-Cryst. Solids.* 2003. Vol. 324. P. 264–276.
242. Upconversion luminescence of  $\text{Ga}_2\text{S}_3$ -based sulfide glasses containing  $\text{Er}^{3+}$  ions / K. Kadono, H. Higuchib, M. Takahashib [and others]. *J. Non-Cryst. Solids.* 1995. Vol. 184. P. 309–313.
243. Sanghera J., Gibson D. Optical properties of chalcogenide glasses and fibers / J.-L. Adam, X. Zhang. *Chalcogenide Glasses*. Woodhead Publishing, 2014. P. 113–138.
244.  $\text{Dy}^{3+}$ -doped Ga–Sb–S chalcogenide glasses for mid-infrared lasers / M. Zhang, A. Yang, Y. Peng [and others]. *Mater. Res. Bull.* 2015. Vol. 70. P. 55–59.
245. Synthesis and optical properties of  $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{--Na}_2\text{S--CsCl}$  glasses / M. P. Hehlen, B. L. Bennett, A. Castro [and others]. *Opt. Mater.* 2010. Vol. 32. P. 491–499.
246. Hughes M.A. Modified chalcogenide glasses for optical device applications : PhD thesis. University of Southampton, 2007. 226 p.
247. Rare earth sulphide and oxysulphide glasses / J. Flahaut, M. Guittard, A. M. Loireau-Lozac'h. *Glass Technol.* 1983. Vol. 24. P. 149–156.
248.  $\text{Er}^{3+}$  as glass structure modifier of Ga–Ge–S chalcogenide system / A. Povolotskiy, T. Ivanova, A. Manshina [and others]. *Appl. Phys. A.* 2009. Vol. 96. P. 887–891.
249. Study of the optic modes of  $\text{Ge}_{0,30}\text{S}_{0,70}$  glass by infrared and Raman spectroscopy / G. Lucovsky, J. P. deNeufville, F. L. Galeener. *Phys. Rev. B.* 1974. Vol. 9. P. 1591–1597.
250. Vibrational spectra, electronic transitions and short order structure of rare earth–gallium sulphide glasses / G. Lucazeau. *Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc.* 1978. Vol. 34. P. 21–27.
251. Nazabal V., Kityk I. Second harmonic generation in chalcogenide glasses, Chalcogenide Glasses. *Preparation, Properties and Applications*. Woodhead Publishing, 2014, P. 509–561.

252. 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 [and others]. *J. Lumin.* 2017. Vol. 181. P. 315–320.
253. Панков Ж. Оптические процессы в полупроводниках. М. : Мир, 1973. 456 с.
254. Выращивание монокристаллов, структура и фотоэлектрические свойства новых полиморфных модификаций  $\text{GaInS}_3$  / И. Р. Амирасланов, Т. Х. Азизов, Г. Г. Гусейнов [и др.]. *Неорган. материалы*. Т. 24, № 5. 1988. С. 723–726.
255. Халькогенідні почотверені монокристалічні сполуки  $\text{AgCd}_2\text{GaS}_4$  та їх фізичні властивості / В. В. Божко, Г. Є. Давидюк, Л. В. Булатецька, О. В. Парасюк. *УФЖ*. 2008. Т. 53, № 3. С. 256–260.
256. X-ray diffraction study of the  $\text{AgCd}_{2-x}\text{Mn}_x\text{GaS}_4$  semiconductor alloys and their electrical, optical, and photoelectrical properties / G. Ye. Davydyuk, V. P. Sachanyuk, S. V. Voronyuk [and others]. *Physica B Condens. Matter*. Vol. 373. 2006. P. 355–359.
257. Lattice dynamics of tetrahedrally bonded semiconductors containing ordered vacant sites / E. Finkman, J. Tauc, R. Kershaw, A. Wold. *Phys. Rev. B*. 1975. Vol. 11. P. 3785–3794.
258. Etude vibrationnelle de  $\alpha\text{-Ga}_2\text{S}_3$ , / G. Lucazeau, J. Lorey. *Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc.* 1978. Vol. 34. P. 29–32.
259. Effect of doping by transitional elements on properties of chalcogenide glasses / A. Stronski, O. Paiuk, A. Gudymenko, [and others]. *Ceram. Int.* 2015. Vol. 41. P. 7543–7548.
260. Preparation and properties of Ge–Ga–La–S–AgI chalcogenide glass / Lini Li, Ge Li, Tengyu Zhang [and others]. *Ceram. Int.* 2017. Vol. 43. P. 4508–4512.
261. Silver iodide promoted structural characterization and infrared properties in  $\text{GeS}_2\text{--Ga}_2\text{S}_3\text{--La}_2\text{S}_3$  glasses / Xueyun Liu, Qing Jiao, Yeting Zhang [and others]. *Infrared Phys Technol.* 2019. Vol. 102. P. 103064-1–103064-5.
262. Analysis of OH absorption bands in synthetic silica / O. Humbach, H. Fabian, U. Grzesik [and others]. *J Non Cryst Solids*. 1996. Vol. 203. P. 19–26.
263. New type of photo-induced photoluminescence fatigue in glassy  $\text{GeSe}_2$  / V. A. Vassilyev, M. Koós, I. K. Somogyi. *Solid State Commun.* 1978. Vol. 28. P. 613–616.
264. Low-temperature photoluminescence in chalcogenide glasses doped with rare-earth ions / P. Kostka, J. Zavadil, M. Iovu, [and others]. *J. Alloys Compd.* 2015. V. 648. P. 237–243.
265. Effect of the Substitution of S for Se on the Optical Absorption Spectra of the Glassy Alloys  $\text{Ag}_{1.6}\text{Ga}_{1.6}\text{Ge}_{31.2}\text{S}_{61.6-x}\text{Se}_x$  / V. V. Halyan, A. H. Kevshyn,



- I. A. Ivashchenko [and others]. *Phys. Chem. Solid St.* 2016 Vol. 17. P. 342–345.
266. N. F. Mott, E. A. Davis. *Electronic Processes in Non-Crystalline Materials*. Oxford : Clarendon-Press, 1971. 437 p.
267. 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 [and others]. *Radiat. Phys. Chem.*, 2015. V. 115. P. 189–195.
268. 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 [and others]. *Glass Phys Chem.* 2013. Vol. 39. P. 52–56.
269. Optical Absorption of Chalcogenide Glass  $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{--La}_2\text{S}_3$  Doped with Erbium / V. V. Halyan, A. H. Kevshyn, I. A. Ivashchenko [and others]. *Phys. Chem. Solid St.* 2017. Vol. 18 P. 342–346.
270. Compositional trends in low-temperature photoluminescence of heavily Er-doped  $\text{GeS}_2\text{--Ga}_2\text{S}_3$  glasses / Z. G. Ivanova, J. Zavadil, K. S. R. K. Rao. *J Non Cryst Solids*. 2011. Vol. 357. P. 2443–2446.
271. Concentration Quenching of Luminescence of Rare-Earth Ions in Chalcogenide Glasses / Yu. S. Tver'yanovich. *Glass Phys Chem.* 2003. Vol. 29. P. 166–168.
272. Erbium glass lasers and their applications / V. P. Gapontsev, S. M. Matitsin, A. A. Isineev, V. B. Kravchenko. *Opt Laser Technol.* 1982. Vol. 14. P. 189–196.
273. Synthesis of  $\text{Sm}^{3+}$  and  $\text{Dy}^{3+}$  doped  $\text{LaBWO}_6$  for evaluation as potential materials in luminescent display applications / D. Zhu, Z. Mu. *Displays*. 2014. Vol. 35. P. 261–265.
274.  $\text{Er}^{3+}\text{--Tm}^{3+}$  co-doped tellurite fibers for broadband optical fiber amplifier around 1550 nm band / E. F. Chillece, E. Rodriguez, A. A. R. Neves [and others]. *Opt. Fiber Technol.* 2006. Vol. 12 P. 185–195.
275. Chalcogenide photonics / B. J. Eggleton, B. Luther-Davies, K. Richardson. *Nature Photonics*. 2011. Vol. 5. P. 141–148.
276.  $(\text{Ga}_{55}\text{In}_{45})_2\text{S}_{300}$  Nanocrystallites as Novel Materials for Nonlinear Optical Detection of Gamma Radiation / I. V. Kityk, K. Ozga, V. Halyan [and others]. *MRS Adv.* 2018. Vol. 3 (31). P. 1783–1788.
277. A portable luminescent thermometer based on green up-conversion emission of  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  co-doped tellurite glass / M. Danilo, J. F. da Silveira Petrucci, N. Karina [and others]. *Scientific Reports*. 2017. Vol. 7. P. 41596–41600.
278.  $(\text{Ga}_{54.59}\text{In}_{44.66}\text{Er}_{0.75})_2\text{S}_{300}$  single crystal: novel material for detection of  $\gamma$ -radiation by photoinduced nonlinear optical method / I. V. Kityk,

- V. V. Halyan, A. H. Kevshyn [and others]. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 2017. Vol. 28. P. 14097–14102.
279. Luminescence of erbium-doped bismuth-borate glasses / I. I. Opera, H. Hesse, K. Betzler. *Opt. Mater.* 2006. Vol. 28. P. 1136–1142.
280. Influence of the Er Concentration on the Bandwidth of Photoluminescence in 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, A. H. Kevshyn, G. E. Davydyuk [and others]. *Ukr. Fiz. Zh.* 2010. Vol. 55. P. 1278–1282.
281. A novel copper(I) sulfamate pi-complex based on the 5-(allylthio)-1-(3,5-dimethylphenyl)-1H-tetrazole ligand: Alternating-current electrochemical crystallization, DFT calculations, structural and NLO properties studies / Y. I. Slyvka, A. A. Fedorchuk, N. T. Pokhodylo [and others]. *Polyhedron.* 2018. Vol. 147. P. 86–93.
282. IR-stimulated second harmonic generation in  $\text{Sb}_2\text{Te}_2\text{Se--BaF}_2\text{--PbCl}_2$  glasses / I. V. Kityk. *J Mod Opt.* 2004. Vol. 51. P. 1179–1189.
283. Photoinduced nonlinear optical phenomena in  $\text{PbO--BiO}_{1.5}\text{--GaO}_{1.5}$  glass / I. V. Kityk, E. Golis, J. Filipecki [and others]. *J Mater Sci Lett.* 1995. Vol. 14. P. 1292–1293.
284.  $\text{Eu}^{3+}$ -doped glass materials for red luminescence / I. V. Kityk, J. Wasylak, J. Dorosz, J. Kucharski. *Opt Laser Technol.* 2001. Vol. 33. P. 157–160.
285. Verres formes par les sulfures  $\text{L}_2\text{S}_3$  des terres rares avec le sulfure de gallium  $\text{Ga}_2\text{S}_3$  / A. M. Loireau-Lozac'h, M. Guittard, J. Flahaut. *Mater. Res. Bull.* 1976. Vol. 11, № 12. P. 1489–1496.
286. Raman spectroscopic study on the microstructure of  $\text{GeS}_2\text{--Ga}_2\text{S}_3\text{--KCl}$  glasses / T. Haizheng, Z. Xiujian, J. Chengbin. *J. Mol. Struct.* 2004. Vol. 697. P. 23–27.
287. Refractive index dispersion of chalcogenide glasses for ultra-high numerical-aperture fiber for mid-infrared supercontinuum generation / H. G. Dantanarayana, N. Abdel-Moneim, Z. Tang [and others]. *Opt. Mater. Express.* 2014. Vol. 4. P. 1444–1455.
288. Glass formation and mid-infrared optical nonlinearities of chalcogenide glasses in germanium-tin-sulfur ternary system / Y. Huang, F. Chen, R. Lin [and others]. *Opt. Mater. Express.* 2016. Vol. 6. P. 3053–3062.
289. Glasses of the  $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{--GeS}_2$  system doped with rare-earth ions ( $\text{Nd}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ ) as active optical materials / A. A. Man'shina, A. V. Kurochkin, S. V. Degtyarev [and others]. *Proc. SPIE.* 2001. Vol. 4429. P. 80–88.
290. 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 [and others]. *Opt. Mater.* 2019. Vol. 90. P. 84–88.

291. Non-contact optical thermal sensors based on  $(\text{Ga}_{54.59}\text{In}_{44.66}\text{Er}_{0.75})_2\text{S}_{300}$  single crystals / V. V. Halyan, I. A. Ivashchenko, A. H. Kevshyn [and others]. *Sensor Electronics and Microsystem Technologies*. 2018. Vol. 15, No 1. P. 44–52.
292. Fabrication and characterization of mid-infrared emission of  $\text{Pr}^{3+}$  doped selenide chalcogenide glasses and fibres / Zijun Liu, Junyi Bian, Yan Huang [and others]. *RSC Advances*. 2017. Vol. 7. P. 41520–41526.
293. Recent advances in synthetic methods and applications of colloidal silver chalcogenide quantum dots / Rijun Gui, Hui Jin, Zonghua Wang [and others]. *Coord Chem Rev*. 2015. Vol. 296. P. 91–124.
294. Ebrahim-Zadeh M., Sorokina I. T. Broadband Mid-Infrared Solid-State Lasers. *Mid-Infrared Coherent Sources and Applications*. Spain, Barcelona : Springer. 2008. P. 225–260.
295. Chalcogenide glass-fiber-based Mid-IR sources and applications / J. S. Sanghera, L. B. Shaw, I. D. Aggarwal. *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron*. 2009. Vol. 15, №1. P. 114–119.
296. Direct ultrafast laser written C-band waveguide amplifier in Er-doped chalcogenide glass / T. Sabapathy, A. Ayiriveetil, A. K. Kar [and others]. *Opt. Mater. Express*. 2012. Vol. 2. P. 1556–1561.
297. Chalcogenide glass hollow core photonic crystal fibers / F. Désévéday, G. Renversez, J. Troles [and others]. *Opt. Mater*. 2010. Vol. 32. P. 1532–1539.
298. Mairaj A. K. Optical Waveguide and Lasers in Improved Gallium Lanthanum Sulphide Glass : PhD thesis. Southampton : University of Southampton, 2003.
299. Rare earth doped chalcogenide glass laser / T. Schweizer, D. W. Hewak, D. N. Payne [and others]. *Electron. Lett*. 1996. Vol. 32, № 7. P. 666–667.
300. Rare-earth doped chalcogenide glass fibre laser / T. Schweizer, B. N. Samson, R. C. Moore [and others]. *Electron. Lett*. 1997. Vol. 33, № 5. P. 414–416.
301. Study of the gain saturation effect on the propagation of dark soliton in  $\text{Er}^{+3}$ -doped,  $\text{Ga}_5\text{Ge}_{20}\text{Sb}_{10}\text{S}_{65}$  chalcogenide fiber amplifier / Z. Tahmasebi, M. Hatami. *Opt. Commun*. 2011. Vol. 284, №2. P. 656–659.
302. Chalcogenide Core Tellurite Cladding Composite Microstructured Fiber for Nonlinear Applications / C. Chaudhari, M. Liao, T. Suzuki, Y. Ohishi. *J. Lightwave Technol*. 2012. Vol. 30, № 13. P. 2069–2076.
303. Photoinduced optical effects in rare earth doped  $\delta\text{-BiB}_3\text{O}_6$  / A. Majchrowski, M. Chrunik, I. V. Kityk [and others]. *Mater. Lett*. 2014. Vol. 122. P. 114–116.
304. Optically encoded second-harmonic generation in bulk silica-based glasses / T. J. Driscoll, N. M. Lawandy. *J Opt Soc Am B*. 1994. Vol. 11. P. 355–371.

305. Self-organization of excitations in Ge-doped silica fibers and its role in second harmonic generation / B. P. Antonyuk, V. B. Antonyuk. *Physics-Uspekhi*. 2001. Vol. 44. P. 53–70.
306. 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 [and others]. *Glass Phys. Chem.* 2019. Vol. 45. P. 467–471.
307. Second-order non-linear optical effects in  $\text{BiB}_3\text{O}_6$  glass fibers / I. V. Kityk, A. Majchrowski. *Opt. Mater.* 2004. Vol. 25. P. 33–37.
308. Nonlinear optical properties of lead-bismuth-gallium glasses / E. Golis, I. V. Kityk, J. Wasylak, J. Kasperczyk. *Mater. Res. Bull.* 1996. Vol. 31, № 9. P. 1057–1065.
309. Structural and optical properties of novel optoelectronic  $\text{Tl}_{1-x}\text{In}_{1-x}\text{Si}_x\text{Se}_2$  single crystals / G. L. Myronchuk, O. V. Zamurueva, O. V. Parasyuk [and others]. *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* 2014. Vol. 25. P. 3226–3232.
310. Gamma ray irradiation induced optical band gap variations in chalcogenide glasses / Fang Xia, S. Baccaro, Donghui Zhao, M. Falconieri, Guorong Chen. *Nucl. Instr. and Meth. B*. 2005. Vol. 234. P. 525–532.
311. Quantum yield of luminescence of Ag nanoclusters dispersed within transparent bulk glass vs. glass composition and temperature / A. S. Kuznetsov, J. J. Velazquez, V. K. Tikhomirov [and others]. *J. Appl. Phys. Lett.* 2012. Vol. 101. P. 251106–251111.
312. Band structure, electronic and optical features of  $\text{Tl}_4\text{SnX}_3$  ( $\text{X} = \text{S}, \text{Te}$ ) ternary compounds for optoelectronic applications / M. Piasecki, M. G. Brik, I. E. Barchiy [and others]. *J. Alloys Compd.* 2017. Vol. 710. P. 600–607.
313. Huge operation by energy gap of novel narrow band gap  $\text{Tl}_{1-x}\text{In}_{1-x}\text{B}_x\text{Se}_2$  ( $\text{B} = \text{Si}, \text{Ge}$ ): DFT, x-ray emission and photoconductivity studies / M. Piasecki, G. L. Myronchuk, O. V. Zamurueva [and others]. *Mater. Res. Express*. 2016. Vol. 3 (2). P. 025902-1–025902-17.
314. Raman and photoluminescence characterization of diamond films for radiation detectors / Iu. Nasieka, V. Strelchuk, M. Boyko [and others]. *Sens. Actuator A Phys.* 2015. Vol. 223. P. 18–23.
315. Influence of electron beam irradiation on nonlinear optical properties of Al doped ZnO thin films for optoelectronic device applications in the cw laser regime / A. Albin, S. Pramodini, P. Poornesh [and others]. *Opt. Mater.* 2016. Vol. 62. P. 64–71.
316. Progress in fast scintillators / P. A. Rodnyi. *Radiat. Meas.* 2001. Vol. 33. P. 605–614.

317. Study of VUV emission and  $\gamma$ -ray responses of Nd:BaF<sub>2</sub> scintillaotor / T. Yanagida, N. Kawaguchi, Y. Yokota [and others]. *Radiat. Meas.* 2010. Vol. 45. P. 422–425.
318. Crystal growth and scintillation properties of Er-doped Lu<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> single crystals / M. Sugiyama, Y. Fujimoto, T. Yanagida [and others]. *Nucl. Instrum. Methods. Phys. Res. B.* 2012. Vol. 664. P. 127–131.
319. Temperature investigation of infrared-to-visible frequency upconversion in erbium-doped tellurite glasses excited at 1540nm / M. V. D. Vermelho, A. S. Gouveia-Neto, H. T. Amorim [and others]. *J. Lumin.* 2003. Vol. 102-103. P. 755–761.
320. Temperature dependence of the luminescence intensity in optical fibers of oxyfluoride glass with CdS and CdS<sub>(x)</sub>Se<sub>1-x</sub> quantum dots / D. S. Agafonova, E. V. Kolobkova, A. I. Sidorov. *Tech. Phys. Lett.* 2013. Vol. 39. P. 629–631.
321. Photoinduced piezooptics effect in TeO<sub>2</sub>–Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> glasses / K. Ozga, A. O. Fedorchuk, P. Armand. *Solid State Sci.* 2015. Vol. 46. P. 56–61.
322. Luminescence in Sulfides: A Rich History and a Bright Future / P. F. Smet, I. Moreels, Z. Hens, D. Poelman. *Materials.* 2010. Vol. 3. P. 2834–2883.
323. Scintillation and Energy-Storage Properties of Micro-Pulling-Down Grown Crystals of Sc<sup>3+</sup>- and La<sup>3+</sup>-Doped YAlO<sub>3</sub> Perovskite / W. Gieszczyk, A. Mrozik, P. Bilski, V. Vistovsky [and others]. *Crystals.* 2020. Vol. 10(5). P. 385-1–385-13.
324. Безконтактні оптичні термосенсиори на основі монокристалу (Ga<sub>54.59</sub>In<sub>44.66</sub>Er<sub>0.75</sub>)<sub>2</sub>S<sub>300</sub> / В. В. Галян, І. А. Іващенко, А. Г. Кевшин [та ін.]. *Сенсорна електроніка і мікросистемні технології.* 2018. Т. 15, № 1. С. 44–52.
325. Applications of Chalcogenides: S, Se, and Te / by ed. G. K. Ahluwalia. Switzerland : Springer International Publishing AG, 2017. 445 p.
326. Optical and structural properties of Li<sub>2</sub>O–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> glasses before and after  $\gamma$ -irradiation effects / D. Singh, K. Singh, B. S. Bajwa [and others]. *J. Appl. Phys.* 2008. Vol. 104. P. 103515–093514-5.
327. Threshold restoration effects in  $\gamma$ -irradiated chalcogenide glasses / O. I. Shpotyuk, A. P. Kovalskiy, T. S. Kavetsky, R. Ya. Golovchak. *J. Non-Cryst. Solids.* 2005. Vol. 351. P. 993–997.
328. EPR of  $\gamma$ -induced paramagnetic centers in tellurite glasses / J. M. Giehl, W. M. Pontuschka, L. C. Barbosa, Z.M.C. Ludwig. *J. Non-Cryst. Solids.* 2010. Vol. 356. P. 1762–1767.
329. Electron paramagnetic resonance study of Mn<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup> and VO<sup>2+</sup> in Li<sub>2</sub>O–Na<sub>2</sub>O–BaO<sub>3</sub> glasses / M. V. Ramana, K. S. Kumar, S. Rahman [and others]. *J. Mater. Sci. Lett.* 1989. Vol. 8. P. 1471–1473.

330. EPR study of gamma and neutron irradiation effects on KU1, KS-4V and Infrasil 301 silica glasses / J. C. Lagomacini, D. Bravo, M. León, [and others]. *J. Nucl. Mater.* 2011. Vol. 417. P. 802–805.
331. Radiation-Induced Defects in Glasses and Ceramics of the CaO-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-GeO<sub>2</sub> System / B. V. Padlyak, H. Yungner, K. Fabisiak, S. P. Dubelt. *Rev. Adv. Mater. Sci.* 2006. Vol. 12. P. 97–105.
332. EPR spectroscopy of the radiation-induced paramagnetic centers in glasses / B. V. Padlyak. *Current Topics in Biophysics*. 2010. Vol. 33 (suppl. A). P. 163–170.
333. Trapped-electron centers in pure and doped glassy silica: A review and synthesis / D. L. Griscom. *J. Non-Cryst. Solids*. 2011. Vol. 357. P. 1945–1962.
334. Structure, paramagnetic defects and light-emission of carbon-rich *a*-SiC : H films / A. V. Vasin, S. P. Kolesnik, A. A. Konchits [and others]. *J. Appl. Phys.* 2008. Vol. 103. P. 123710–123715.
335. Optically active oxygen-deficiency-related centers in amorphous silicon dioxide / L. Skuja. *J. Non-Cryst. Solids*. 1998. Vol. 239. P. 16–48.
336. Upconversion fluorescence in Er<sup>3+</sup>-doped Na<sub>2</sub>O-GeO<sub>2</sub> glasses / H. Yamada, K. Kojima. *J. Non-Cryst. Solids*. 1999. Vol. 259. P. 57–62.
337. ESR and spectral studies of Er<sup>3+</sup> ions in soda-lime silicate glass / W. Kaewwiset, K. Thamaphata, J. Kaewkhao, P. Limsuwan. *Physica B Condens. Matter*. 2013. Vol. 409. P. 24–29.
338. Vonsovsky S. V. Magnetism. Moscow : Nauka, 1971. 471 p.
339. Babichev A.P., Babushkina N.A., Bratkovsky A.M. [and others]. Handbook : Physical Values. M. : Energoatomizdat, 1991. 1232 p.
340. Legvold S. Rare Earth Metals and Alloys. Ferromagnetic Materials. Ed. by E. P. Wohlfarth. Amsterdam : North-Holland Publ. Comp., 1980. Vol. 1. P. 183–295.
341. Ge<sub>x</sub>S<sub>1-x</sub> glasses. Defects, density, and structure / E. A. Zhilinskaya, V. N. Lazukin, N. K. Valeev [and others]. *J Non Cryst Solids*. 1990. Vol. 124. P. 48–62.
342. Radiation-induced defect formation in chalcogenide glasses / O. I. Shpotyuk, J. Filipecki, A. Kozdras [and others]. *J Non Cryst Solids*. 2003. Vol. 326-327. P. 268–272.
343. Luminescence of BaCl<sub>2</sub>:Eu<sup>2+</sup> particles dispersed in the NaCl host excited by synchrotron radiation / A. S. Pushak, P. V. Savchyn, V. V. Vistovskyy [and others]. *J. Lumin.* 2013. Vol. 135. P. 1–4.
344. Chemical interaction of chalcogenide vitreous semiconductors with absorbed impurities induced by  $\gamma$ -irradiation / O. Shpotyuk, A. Kovalskiy,

- T. Kavetsky, [and others]. *J. Optoelectron. Adv. Mater.* 2003. Vol. 5. P. 1181–1185.
345. Вплив умов відпалу на структуру і властивості стекол  $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{100-x}(\text{SbSI})_x$  та композитів на їх основі / В. М. Рубіш, С. М. Гасинець, О. В. Горіна [та ін.]. *Науковий вісник УжНУ. Серія фізика*. 2017. Т. 41. С. 68–78.
346. Annealing-induced formation of  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  crystallites in  $\text{As}_2\text{S}_3$ -based glass matrix / Yu. M. Azhniuk, A. V. Gomonnai, O. O. Gomonnai [and others]. *Semiconductor Physics Quantum Electronics & Optoelectronics*. 2015. Т. 18, № 3. С. 248–254.
347. Structural transformation in  $\text{Ge}_x\text{S}_{100-x}$  ( $10 \leq x \leq 40$ ) network glasses: Structural varieties in short-range, medium-range, and nanoscopic scale / Y. Sakaguchi, T. Hanashima, K. Ohara [and others]. *Phys. Rev. Mater.* 2019. Vol. 3. P. 035601.
348. Spectroscopic evidence of coexistence of clusters based on low ( $\alpha$ ) and high temperature ( $\beta$ )  $\text{GeS}_2$  crystalline phases in glassy germanium disulfide matrix / V. Mitsa, R. Holomb, G. Lovas [and others]. *IEEE Computer Society*. 2014. P. 7–10.
349. Deposition and characterization of germanium sulphide glass planar waveguides / C. C. Huang, D. W. Hewak, J. V. Badding. *Opt. Express*. 2004. Vol. 12. P. 2501–2506.
350. Structural Study of Ag-Ge-S Solid Electrolyte Glass System for Resistive Radiation Sensing. / P. Chen, M. Ailavajhala, M. Mitkova [and others]. *IEEE. Microelectronics and Electron Devices*. 2011. P. 1–4.
351. How silver influences the structure and physical properties of chalcogenide glass  $(\text{GeS}_2)_{50}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{50}$  / M. Fraenkl, B. Frumarova, V. Podzemna [and others]. *J Non Cryst Solids*. 2018. Vol. 499 P. 412–419.
352. Crystallization effects in annealed thin  $\text{GeS}_2$  films photodiffused with Ag / M. Balakrishnan, M. N. Kozicki, C. D. Poweleit [and others]. *J Non Cryst Solids*. 2007. Vol. 353. P. 1454–1459.

## Додаток 1

## СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ

за темою дисертації та відомості про апробацію результатів дослідження  
*Статті наукових періодичних видань, які індексовано в наукометричних  
 базах даних Scopus та Web of Science Core Collection*

Д1. Photoluminescence in Er-doped  $\text{AgGaS}_2\text{--GeS}_2$  glasses / **V. V. Halyan**, A. H. Kevshyn, Yu. M. Kogut, G. Ye. Davydyuk, M. V. Shevchuk, V. Kažukauskas, A. Ziminskij. *Phys. Status Solidi C*. 2009. Vol. 6. P. 2810–2813.

Д2. Concentration dependence of the optical properties of glassy alloys in the  $\text{HgS--Ga}_2\text{S}_3\text{--GeS}_2$  system / A. H. Kevshyn, **V. V. Halyan**, H. Ye. Davydyuk, O. V. Parasyuk, I. I. Mazurets. *Glass Phys. Chem.* 2010. Vol. 36. P. 27–32.

Д3. IR Photoluminescence in  $\text{Ag}_{0.05}\text{Ga}_{0.05}\text{Ge}_{0.95}\text{S}_2\text{--Er}_2\text{S}_3$  / **V. V. Halyan**, A. H. Kevshyn, G. Ye. Davydyuk, M. V. Shevchuk, S. V. Voronyuk. *Ukr. J. Phys.* 2010. Vol. 55. P. 1278–1281.

Д4. 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. Vol. 16. P. 3705-1–3705-5.

Д5. 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. Vol. 411. P. 35–39.

Д6. 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. Kevshin, G. Ye. Davydyuk, N. V. Shevchuk. *Glass Phys. Chem.* 2013. Vol. 39. P. 52–56.

Д7. Phase equilibria in the quasi-ternary system  $\text{Ag}_2\text{S--Ga}_2\text{S}_3\text{--In}_2\text{S}_3$  and optical properties of  $(\text{Ga}_{55}\text{In}_{45})_2\text{S}_{300}$ ,  $(\text{Ga}_{54.59}\text{In}_{44.66}\text{Er}_{0.75})_2\text{S}_{300}$  single crystals / I. A. Ivashchenko, I. V. Danyliuk, I. D. Olekseyuk, V. Z. Pankevych, **V. V. Halyan** / *J Solid State Chem*. 2015. Vol. 227. P. 255–264.

Д8. 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. Vol. 115. P. 189–195.

Д9. Electronic structure of  $(\text{Ga}_{55}\text{In}_{45})_2\text{S}_{300}$  and  $(\text{Ga}_{54.59}\text{In}_{44.66}\text{Er}_{0.75})_2\text{S}_{300}$  single crystals / O. Y. Khyzhun, **V. V. Halyan**, I. V. Danyliuk, I. A. Ivashchenko. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 2016. Vol. 27. P. 3258–3264.

Д10. Isothermal sections of the quasi-ternary systems  $\text{Ag}_2\text{S}(\text{Se})\text{--Ga}_2\text{S}(\text{Se})_3\text{--In}_2\text{S}(\text{Se})_3$  at 820 K and the physical properties of the ternary phases  $\text{Ga}_{5.5}\text{In}_{4.5}\text{S}_{15}$ ,  $\text{Ga}_6\text{In}_4\text{Se}_{15}$  and  $\text{Ga}_{5.5}\text{In}_{4.5}\text{S}_{15}:\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Ga}_6\text{In}_4\text{Se}_{15}:\text{Er}^{3+}$  / I. A. Ivashchenko, I. V. Danyliuk, L. D. Gulay, **V. V. Halyan**, I. D. Olekseyuk. *J Solid State Chem.* 2016. Vol. 237. P. 113–120.

Д11. 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. *J. Phys. Stud.* 2016. Vol. 20. P. 3401-1–3401-4.

Д12. 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. Vol. 181. P. 315–320.

Д13. Laser stimulated piezo-optics of  $\gamma$ -irradiated  $(\text{Ga}_{55}\text{In}_{45})_2\text{S}_{300}$  and  $(\text{Ga}_{54.59}\text{In}_{44.66}\text{Er}_{0.75})_2\text{S}_{300}$  single crystals / I. V. Kityk, V. O. Yukhymchuk, A. Fedorchuk, **V. V. Halyan**, I. A. Ivashchenko, I. D. Oleksieyuk, M. A. Skoryk, G. Lakshminarayana, A. M. El-Naggar, A. A. Albassam, O. O. Lebed, M. Piasecki. *J. Alloys Compd.* 2017. Vol. 722. P. 265–271.

Д14.  $(\text{Ga}_{54.59}\text{In}_{44.66}\text{Er}_{0.75})_2\text{S}_{300}$  single crystal: novel material for detection of  $\gamma$ -radiation by photoinduced nonlinear optical method / I. V. Kityk, **V. V. Halyan**, A. H. Kevshyn, I. A. Ivashchenko, I. D. Olekseyuk, O. O. Lebed, G. Lakshminarayana, M. Piasecki. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 2017. Vol. 28. P. 14097–14102.

Д15. 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. Vol. 498. P. 380–385.

Д16. Physical Properties of the  $(\text{Ga}_{70}\text{La}_{30})_2\text{S}_{300}$ ,  $(\text{Ga}_{69.75}\text{La}_{29.75}\text{Er}_{0.5})_2\text{S}_{300}$  Single Crystals / I. A. Ivashchenko, **V. V. Halyan**, A. H. Kevshyn, T. Y. Kubatska, V. M. Rosolovska, P. V. Tishchenko, I. D. Olekseyuk. *Acta Phys. Pol.* 2018. Vol. 133. P. 994–996.

Д17.  $(\text{Ga}_{55}\text{In}_{45})_2\text{S}_{300}$  Nanocrystallites as Novel Materials for Nonlinear Optical Detection of Gamma Radiation / I. V. Kityk, K. Ozga, **V. Halyan**, I. A. Ivashchenko, M. Piasecki. *MRS Adv.* 2018. Vol. 3 (31). P. 1783–1788.

Д18. Electronic structure and optical properties of  $(\text{Ga}_{70}\text{La}_{30})_2\text{S}_{300}$  and  $(\text{Ga}_{69.75}\text{La}_{29.75}\text{Er}_{0.5})_2\text{S}_{300}$  single crystals, novel light-converting materials / **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 Condens. Matter*. 2018. Vol. 544. P. 10–16.

Д19. 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. Vol. 11. P. 01008-1–01008-4.

Д20. 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. Vol. 45. P. 467–471.

Д21. 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. Vol. 90. P. 84–88.

Д22. Local structure and kinetics of paramagnetic defects, induced by  $\gamma$ -irradiation of the erbium doped  $\text{Ag}_5\text{Ga}_5\text{Ge}_{95}\text{S}_{200}$  glasses / A. A. Konchits,

B. D. Shanina, V. O. Yukhymchuk, **V. V. Halyan**, S. V. Krasnovyd, O. O. Lebed, M. V. Shevchuk. *Physica B Condens. Matter*. 2020. Vol. 583. P. 412030-1–412030-6.

**Статті у наукових фахових періодичних виданнях України**

Д23. The structure of glassy  $\text{HgS-GeS}_2$  / **V. V. Halyan**, H. Ye. Davydyuk, O. V. Parasyuk, A. H. Kevshyn. *Semiconductor Physics, Quantum Electronics and Optoelectronics*. 2005. Vol. 8. P. 35–37.

Д24. Glass formation region and X-ray analysis of the glassy alloys in  $\text{AgGaSe}_2+\text{GeS}_2 \rightleftharpoons \text{AgGaS}_2+\text{GeSe}_2$  system / **V. V. Halyan**, M. V. Shevchuk, G. Ye. Davydyuk, S. V. Voronyuk, A. H. Kevshyn, V. V. Bulatetsky. *Semiconductor Physics, Quantum Electronics and Optoelectronics*. 2009. Vol. 12. P. 138–142.

Д25. The features of infrared photoluminescence in glasses of the system  $\text{Ag}_{0.05}\text{Ga}_{0.05}\text{Ge}_{0.95}\text{S}_2\text{-Er}_2\text{S}_3$  at various intensity and wavelength of excitation / **V. V. Halyan**, A. H. Kevshyn, G. Ye. Davydyuk, M. V. Shevchuk, S. V. Voronyuk. *Photoelectronics*. 2011. Vol. 20. C. 49–52.

Д26. Вплив заміни S на Se на спектри оптичного поглинання склоподібних сплавів  $\text{Ag}_{1,6}\text{Ga}_{1,6}\text{Ge}_{31,2}\text{S}_{61,6-x}\text{Se}_x$  / **В. В. Галян**, А. Г. Кевшин, І. А. Іващенко, М. В. Шевчук. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2016. Т. 17, № 3. С. 342–346.

Д27. The quasi-ternary system  $\text{La}_2\text{S}_3\text{-Er}_2\text{S}_3\text{-Ga}_2\text{S}_3$  and quaternary compounds of the composition  $\text{La}(\text{Pr})_{1,5}\text{Tb}(\text{Y}, \text{Ho})_{1,5}\text{Ga}_{1,67}\text{S}_7$  / Inna Ivashchenko, Iryna Danyliuk, Lubomir Gulay, **Volodymyr Halyan**, Petro Tishchenko, Ivan Olekseyuk. *Chemistry of Metals and Alloys*. 2016. Vol. 9. P. 105–112.

Д28. Оптичне поглинання халькогенідних стекол  $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-La}_2\text{S}_3$  легованих ербієм / **В. В. Галян**, А. Г. Кевшин, І. А. Іващенко, І. Д. Олексюк, І. В. Данилюк, Г. П. Шаварова. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2017. Т. 18, № 3. С. 342–346.

Д29. Безконтактні оптичні термосенсиори на основі монокристалу  $(\text{Ga}_{54.59}\text{In}_{44.66}\text{Er}_{0.75})_2\text{S}_{300}$  / **В. В. Галян**, І. А. Іващенко, А. Г. Кевшин,

І. Д. Олексюк, А. П. Третяк, П. В. Тищенко. *Сенсорна електроніка і мікросистемні технології*. 2018. Т. 15, № 1. С. 44–52.

Д30. Optical properties of the  $\text{Ag}_{28}\text{Ga}_{28}\text{Ge}_{532}\text{Er}_2\text{S}_{1123}$  and  $\text{Ag}_{12}\text{Ga}_{12}\text{Ge}_{228}\text{Er}_2\text{S}_{483}$  glasses / **V. V. Halyan**, I. D. Olekseyuk, I. A. Ivashchenko, A. H. Kevshyn, P. V. Tishchenko, M. V. Shevchuk. *Photoelectronics*. 2018. Vol. 27. С. 131–136.

Д31. Фотолюмінесценція стекол  $70\text{Ga}_2\text{S}_3\text{--}30\text{La}_2\text{S}_3$  легованих ербієм / **В. В. Галян**, І. А. Іващенко, А. Г. Кевшин, І. Д. Олексюк, П. В. Тищенко. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2018. Т. 19, № 4. С. 331–335.

### *Монографії*

Д32. Фазові рівноваги, області склоутворення та фізичні властивості фаз у системах  $\text{AgGaS}_2 + \text{Ge}(\text{Sn})\text{Se}_2 \rightleftharpoons \text{AgGaSe}_2 + \text{Ge}(\text{Sn})\text{S}_2$  : монографія / М. В. Шевчук, **В. В. Галян**, А. Г. Кевшин. Луцьк : Вежа-Друк, 2016. – 152 с. ISBN 978-617-7272-87-7.

Д33. Фазові рівноваги та властивості проміжних фаз у системах на основі сполук  $\text{Ag}_2\text{X}$ ,  $\text{B}^{\text{III}}_2\text{X}_3$ ,  $\text{R}_2\text{X}_3$  ( $\text{B}^{\text{III}}$  – Ga, In; R – Y, La, Pr, Tb, Ho, Er; X – S, Se) : монографія / І. Д. Олексюк, І. В. Данилюк, І. А. Іващенко, Л. Д. Гулай, **В. В. Галян**. Луцьк : Вежа-Друк, 2017. – 140 с. ISBN 978-966-940-120-5.

Д34. 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. DOI: 10.5772/intechopen.81445.

### *Наукові праці апробаційного характеру*

Д35. Патент на корисну модель 95507 Україна, МПК С30В 11/00. Спосіб одержання монокристалів  $(\text{Ga}_{55}\text{In}_{45})_2\text{S}_{300}$  / І. Д. Олексюк, І. А. Іващенко, І. В. Данилюк, **В. В. Галян**, В. З. Панкевич.; заявник і патентоутримувач Східноєвропейський національний університет імені Лесі Українки. – № u201407822, заявл. 11.07.2014; опубл. 25.12.2014, Бюл. №24/2014.

Д36. Патент на корисну модель 115554 Україна, МПК С30В 1/00. Спосіб одержання монокристалу  $\text{Ga}_{5,46}\text{In}_{4,47}\text{Er}_{0,07}\text{S}_{15}$  / І. Д. Олексюк, І. А. Іващенко, І. В. Данилюк, **В. В. Галян**, В. З. Панкевич.; заявник і патентоутримувач Східноєвропейський національний університет імені Лесі Українки. – № u201609407, заявл. 12.09.2016; опубл. 25.04.2017, Бюл. №8/2017.

Д37. Патент на корисну модель 134908 Україна, МПК С30В 11/00 Спосіб одержання монокристала  $(\text{Ga}_{70}\text{La}_{30})_2\text{S}_{300}$  / І. Д. Олексюк, І. А. Іващенко, **В. В. Галян**, В. З. Панкевич, П. В. Тищенко, В. С. Козак.; заявник і патентоутримувач Східноєвропейський національний університет імені Лесі Українки. – № u201812959, заявл. 27.12.2018; опубл. 10.06.2019, Бюл. №11/2019.

Д38. Патент на корисну модель 135212 Україна, МПК С30В 1/00. Спосіб одержання монокристалу  $(\text{Ga}_{69,75}\text{La}_{29,75}\text{Er}_{0,5})_2\text{S}_{300}$  / І. Д. Олексюк, І. А. Іващенко, **В. В. Галян**, В. З. Панкевич, П. В. Тищенко, В. С. Козак.; заявник і патентоутримувач Східноєвропейський національний університет імені Лесі Українки. – № u201812960, заявл. 27.12.2018; опубл. 25.06.2019, Бюл. №12/2019.

Д39. Рентгеноструктурный анализ стеклообразных сплавов системы  $\text{GeS}_2\text{-AgGaS}_2\text{-AgGaSe}_2\text{-GeSe}_2$  / **В. В. Галян**, Г. Е. Давидюк, Н. В. Шевчук, А. Г. Кевшин, Ю. Когут // V Международная конференция «Аморфные и микрокристаллические полупроводники» : сб. трудов г. Санкт-Петербург, Россия, 19–21 июня 2006 г. Санкт-Петербург : Политехн. ун-т, 2006. С. 162.

Д40. Порівняння люмінесцентних властивостей сульфідних та селенідних склоподібних сплавів активованих ербієм / **В. В. Галян**, Г. Є. Давидюк, О. В. Парасюк, М. В. Шевчук, А. Г. Кевшин, Ю. Когут // IV Міжнародна наукова конференція «Фізика неупорядкованих систем», присвяченої 75-річчю від дня народження Ярослава Дутчака : матер. конференції м. Львів, 14-16 жовтня 2008 р. Львів : ЛНУ, 2008. С. 117–118.

Д41. Особливості фотолюмінесценції іонів  $\text{Er}^{3+}$  в склоподібних сплавах  $\text{AgGaS}_2\text{-GeS}_2$  / Г. Є. Давидюк, **В. В. Галян**, О. В. Парасюк, А. Г. Кевшин, М. В. Шевчук // XII Міжнародна конференція з фізики і технології тонких плівок МКФТТП-XII : зб. тез Міжн. конф. м. Івано-Франківськ, 18-23 травня 2009 р. Івано-Франківськ : ПНУ ім. Василя Стефаника, 2009. С. 158–159.

Д42. Photoluminescence in Er-doped  $\text{AgGaS}_2\text{-GeS}_2$  glasses / **V. V. Halyan**, A. H. Kevshyn, Yu. M. Kogut, G. Ye. Davydyuk, M. V. Shevchuk, V. Kažukauskas, A. Ziminskij // 15th Semiconduction and Insulating Materials Conference : programme and abstracts. Vilnius, Lithuania, 15-19 June 2009. Vilnius : Universitas Vilnensis, 2009. P. 103.

Д43. Антистоксівська фотолюмінесценція в склоподібних сплавах системи  $\text{Ag}_{0,05}\text{Ga}_{0,05}\text{Ge}_{0,95}\text{S}_2\text{-Er}_2\text{S}_3$  / **В. В. Галян**, А. Г. Кевшин Г. Є. Давидюк, М. В. Шевчук // V Українська наукова конференція з фізики напівпровідників УНКФН-5 : зб. тез. Україна м. Ужгород, 9–15 жовтня 2011 р. Ужгород: УжНУ, 2011. С. 97–98.

Д44. Вплив температури на фотолюмінесцентні властивості склоподібних сплавів системи  $\text{Ag}_{0,05}\text{Ga}_{0,05}\text{Ge}_{0,95}\text{S}_2\text{-Er}_2\text{S}_3$  / А. Г. Кевшин, **В. В. Галян**, Г. Є. Давидюк, М. В. Шевчук // V Українська наукова конференція з фізики напівпровідників УНКФН-5 : зб. тез. Україна м. Ужгород, 9–15 жовтня 2011 р. Ужгород: УжНУ, 2011. С. 250.

Д45. Фотолюмінесценція стекол  $\text{Ag}_{0,05}\text{Ga}_{0,05}\text{Ge}_{0,95}\text{S}_2\text{-Er}_2\text{S}_3$  у видимому та близькому інфрачервоному діапазоні / **В. В. Галян**, А. Г. Кевшин, Г. Є. Давидюк, М. В. Шевчук // X Міжнародна конференція «Фізичні явища в твердих тілах» : матеріали 10-ої Міжн. конф., Україна м. Харків, 6-9 грудня 2011 р. Харків : ХНУ ім. В. Н. Каразіна, 2011. С. 38.

Д46. Механізм стоксівської та антистоксівської люмінесценції при збудженні довжинлю хвилі 532, 980 нм в стеклах системи  $\text{Ag}_{0,05}\text{Ga}_{0,05}\text{Ge}_{0,95}\text{S}_2\text{-Er}_2\text{S}_3$  / **В. В. Галян**, А. Г. Кевшин, Г. Є. Давидюк, М. В. Шевчук // VI Міжнародна наукова конференція «Релаксаційні, нелінійні й

акустооптичні процеси та матеріали» РНАОПМ'2012 : матеріали VI Міжнар. наук. конф., Україна м. Луцьк – Шацькі озера 25-29 травня 2012 р. Луцьк : ВНУ ім. Лесі Українки, 2012. С. 34–35.

Д47. Фізичні властивості одержаних на базі дисульфиду германію халькогенідних стекол / А. Г. Кевшин, **В. В. Галян**, Г. Є. Давидюк, М. В. Шевчук // VI Міжнародна наукова конференція «Релаксаційні, нелінійні й акустооптичні процеси та матеріали» РНАОПМ'2012 : матеріали VI Міжнар. наук. конф., Україна м. Луцьк – Шацькі озера 25-29 травня 2012 р. Луцьк : ВНУ ім. Лесі Українки, 2012. С. 214.

Д48. Одержання монокристалів  $(\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x)_2\text{S}_3$ ,  $0.47 \leq x \leq 0.57$  та вивчення їх оптичних властивостей / І. В. Данилюк, І. А. Іващенко, **В. В. Галян**, В. З. Панкевич, Г. Є. Давидюк, І. Д. Олексюк // II Всеукраїнська науково-практична конференція молодих вчених та студентів «Фізика та хімія твердого тіла: стан, досягнення і перспективи» : зб. тез. Україна м. Луцьк 25-26 жовтня 2012 р. Луцьк : ЛНТУ, 2012. С. 224–227.

Д49. Вплив температури на люмінесцентні властивості стекол системи  $\text{Ag}_{0,05}\text{Ga}_{0,05}\text{Ge}_{0,95}\text{S}_2\text{--Er}_2\text{S}_3$  / **В. В. Галян**, А. Г. Кевшин, С. А. Федосов, М. В. Шевчук // V науково-практична конференція «Електроніка та інформаційні технології» : зб. матер. V наук. практ. конф. Україна м. Львів – Чинадієво – Мукачево 29 серпня – 1 вересня 2013 р. Львів : ЛНУ ім. Івана Франка, 2013. С. 117.

Д50. Фотолюмінесценція та ЕПР дефектів, індукованих  $\gamma$ -опроміненням, в стеклах системи  $(100\text{--}X)\text{Ag}_{0,05}\text{Ga}_{0,05}\text{Ge}_{0,95}\text{S}_2\text{--}(X)\text{Er}_2\text{S}_3$  халькогенідних стекол / **В. В. Галян**, А. А. Кончиць, Б. Д. Шаніна, В. О. Юхимчук, С. В. Красновид, О. О. Лебедь, А. Г. Кевшин, М. В. Шевчук // VII Міжнародна наукова конференція «Релаксаційні, нелінійні й акустооптичні процеси та матеріали» : матеріали VII Міжнар. наук. конф. Україна м. Луцьк – Шацькі озера 8-12 червня 2014 р. Луцьк : Вежа-Друк, 2014. С. 113.

Д51. ЕПР дефектів, індукованих  $\gamma$ -опроміненням та їх вплив на фотолюмінесценцію в стеклах системи  $\text{Ag}_{0.05}\text{Ga}_{0.05}\text{Ge}_{0.95}\text{S}_2\text{-Er}_2\text{S}_3$  / А. Г. Кевшин, А. А. Кончиць, Б. Д. Шаніна, В. О. Юхимчук, С. В. Красновид, О. О. Лебедь, **В. В. Галян**, М. В. Шевчук, А. В. Бондарук, А. П. Третяк // I Міжнародна наукова конференція «Актуальні проблеми фундаментальних наук» : матер. I Міжнар. наук. конф. Україна м. Луцьк – Шацькі озера 30 травня – 3 червня 2015 р. Луцьк : Вежа-Друк, 2015. С. 133.

Д52. Локальна структура та кінетика парамагнітних дефектів, індукованих  $\gamma$ -опроміненням в стеклах системи  $(100\text{-X})\text{Ag}_{0.05}\text{Ga}_{0.05}\text{Ge}_{0.95}\text{S}_2\text{-(X)Er}_2\text{S}_3$  / **В. В. Галян**, А. А. Кончиць, Б. Д. Шаніна, В. О. Юхимчук, С. В. Красновид, О. О. Лебедь, А. Г. Кевшин, М. В. Шевчук // VIII Міжнародна наукова конференція «Релаксаційні, нелінійні й акустооптичні процеси та матеріали» : матеріали VIII Міжнар. наук. конф. Україна м. Луцьк – Шацькі озера 1-4 червня 2016 р. Луцьк : Вежа-Друк, 2016. С. 88–90.

Д53. Optical Absorption Spectra and Photoluminescence of  $\text{Ag}_{1.6}\text{Ga}_{1.6}\text{Ge}_{31.2}\text{S}_{61.6-x}\text{Se}_x$  Glassy Alloys / S. A. Fedosov, I. A. Ivashchenko, **V. V. Halyan**, A. H. Kevshyn, M. V. Shevchuk // IX International Conference «Topical Problems of Semiconductor Physics» : Abstract Book IX Inter. Conf. Ukraine Truskavets, May 16-20, 2016, Stryi : UKRPOL Publishing House, 2016. P. 47.

Д54. Вплив  $\gamma$ -опромінення на спектри фотолюмінесценції монокристалу  $(\text{Ga}_{54.59}\text{In}_{44.66}\text{Er}_{0.75})_2\text{S}_{300}$  / **В. В. Галян**, І. А. Іващенко, І. Д. Олексюк, А. Г. Кевшин, А. П. Третяк, О. О. Лебедь, О. М. Новосад, А. Б. Тимошук // II Міжнародна наукова конференція «Актуальні проблеми фундаментальних наук» : матер. II Міжнар. наук. конф. Україна м. Луцьк – Шацькі озера 1-5 червня 2017 р. Луцьк : Вежа-Друк, 2017. С. 33.

Д55. Physical properties of the  $(\text{Ga}_{70}\text{La}_{30})_2\text{S}_{300}$ ,  $(\text{Ga}_{69.75}\text{La}_{29.75}\text{Er}_{0.5})_2\text{S}_{300}$  single crystals / I. A. Ivashchenko, I. D. Olekseyuk, **V. V. Halyan**, A. H. Kevshyn, T. Y. Kubatska, V. M. Rosolovska, P. Tishchenko, A. Selezen // 5<sup>th</sup> International



Conference on Oxide Materials for Electronic Engineering – fabrication, properties and applications OMEE-2017 : Book of Abstracts 5<sup>th</sup> Inter. Conf. Ukraine Lviv, May 29 – June 2, 2017, Lviv : Polytechnic National University, 2017. P. 159.

Д56. Спектр поглинання та фотолюмінесценція монокристалу  $(\text{Ga}_{69,75}\text{La}_{29,75}\text{Er}_{0,5})_2\text{S}_{300}$  / **В. В. Галян**, І. А. Іващенко, А. Г. Кевшин, І. Д. Олексюк, П. В. Тищенко, С. А. Федосов, І. А. Третяк, М. В. Шевчук // IX Міжнародна наукова конференція «Релаксаційні, нелінійні й акустооптичні процеси та матеріали» : матеріали IX Міжнар. наук. конф. Україна м. Луцьк – Шацькі озера 1-5 червня 2018 р. Луцьк : Вежа-Друк, 2018. С. 55.

Д57. Photoluminescence features of er-doped chalcogenide glasses and crystals. / **V. V. Halyan**, I. A. Ivashchenko, A. H. Kevshyn, A. P. Tretyak // XVII Міжнародна Фреїківська конференція з фізики і технології тонких плівок та наносистем : зб. тез. Міжнар. Фреїківської конф. Україна м. Івано-Франківськ 20-25 травня 2019 р. Івано-Франківськ : ПНУ ім. Василя Стефаника, 2019. С. 310.