

УДК 621.315.592

DOI <https://doi.org/10.32782/pet-2021-1-1>

Володимир ГАЛЯН

доктор фізико-математичних наук, доцент, завідувач кафедри експериментальної фізики, інформаційних та освітніх технологій, Волинський національний університет імені Лесі Українки, просп. Воли, 13, м. Луцьк, Україна, 43025

ORCID: 0000-0003-0066-7174

Андрій КЕВШИН

кандидат фізико-математичних наук, доцент, доцент кафедри експериментальної фізики, інформаційних та освітніх технологій, Волинський національний університет імені Лесі Українки, просп. Воли, 13, м. Луцьк, Україна, 43025

ORCID: 0000-0002-3581-8852

Бібліографічний опис статті: Галян, В., Кевшин, А. (2021) Фотолюмінесценція в склоподібних сплавах системи $Er_2Se_3-Ga_2Se_3-GeSe_2$. *Фізика та освітні технології*, 1, 3–7, doi: <https://doi.org/10.32782/pet-2021-1-1>

ФОТОЛЮМІНЕСЦЕНЦІЯ В СКЛОПОДІБНИХ СПЛАВАХ СИСТЕМИ $Er_2Se_3-Ga_2Se_3-GeSe_2$

Розчин-розплавним методом синтезовано склоподібні сплави системи (X) $(Er_2Se_3) - (100-X)$ (20 мол% Ga_2Se_3 -80 мол% $GeSe_2$) при $X=0,1, 0,5, 1, 2$ мол.%. Досліджено спектри оптичного поглинання стекл у видимому та ближньому інфрачервоному діапазоні при кімнатній температурі. При збудженні довжиною хвилі 980 нм зафіксовано фотолюмінесценцію в діапазоні 1450-1650 нм (максимумом випромінювання близько 1540 нм), що відповідає переходам $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ в f-оболонці іонів Er^{3+} . Спектр збудження фотолюмінесценції підтверджує ефективність збудження випромінювання довжиною хвилі 980 нм. Запропоновано модель енергетичних переходів в іонах ербію, яка пояснює механізм випромінювання в стеклах $Er_2Se_3 - Ga_2Se_3 - \text{мол\% } GeSe_2$.

Ключові слова: склоподібний сплав, люмінесценція, оптичне поглинання, спектр збудження, іон ербію.

Volodymyr HALYAN

Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Associate Professor, Head of the Department of Experimental Physics, Information and Educational Technologies, Lesya Ukrainka Volyn National University, 13 Volya Ave., Lutsk, Ukraine, 43025

ORCID: 0000-0003-0066-7174

Andriy KEVSHYN

Candidate of Physical and Mathematical Sciences, Associate Professor, Associate Professor of the Department of Experimental Physics, Information and Educational Technologies, Lesya Ukrainka Volyn National University, 13 Volya Ave., Lutsk, Ukraine, 43025

ORCID: 0000-0002-3581-8852

To cite this article: Halyan, V. & Kevshyn, A. (2021) Fotoluminescenciia v sklopodibnykh cplavakh systemy $Er_2Se_3-Ga_2Se_3-GeSe_2$ [Photoluminescence in glassy alloys of the $Er_2Se_3-Ga_2Se_3-GeSe_2$ system]. *Physics and educational technology*, 1, 3–7, doi: <https://doi.org/10.32782/pet-2021-1-1>

PHOTOLUMINESCENCE IN GLASSY ALLOYS OF THE $Er_2Se_3-Ga_2Se_3-GeSe_2$ SYSTEM

Glassy alloys of the (X) $(Er_2Se_3) - (100-X)$ (20 мол% Ga_2Se_3 - 80 мол% $GeSe_2$) system were synthesized by the solution-melt method for $X = 0, 1, 0,5, 1, 2$ mol.%. Spectra of the optical absorption of glasses in visible and near infrared range at room temperature have been studied. Upon excitation with a wavelength of 980 nm, photoluminescence was recorded

in the range of 1450 – 1650 nm (maximum radiation about 1540 nm), which corresponds to transitions $^4I_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ in the f -shell of Er^{3+} ions. The excitation spectrum of photoluminescence confirms the efficiency of radiation with a excitation wavelength of 980 nm. A model of energy transitions in erbium ions is proposed, which explains the mechanism of radiation in Er_2Se_3 - Ga_2Se_3 - mol% $GeSe_2$ glasses.

Key words: glassy alloy, luminescence, optical absorption, excitation spectrum, erbium ion.

Синтез матеріалів, методика та техніка експерименту. Склоподібні сплави із Er-вмісних стекол синтезувались нами з високочистих металів і селену (чистота $\geq 99,99$ ат%). Розраховані кількості елементів загальною масою 3г поміщали в тонкостінні кварцеві контейнери, які вакуумували до залишкового тиску – 0,1 Па і запаювали. Ампули нагрівали в печі шахтного типу до 1000°C із швидкістю $40\text{-}50^\circ\text{C}/\text{год}$. Після витримки 10 год. для гомогенізації розплаву ампули гартували у насиченому розчині солі.

Досліджено спектри поглинання та спектри фотолюмінесценції (ФЛ) (при $T \approx 293$ К) склоподібних сплавів системи (X) (Er_2Se_3) - (100-X) (20 мол% Ga_2Se_3 - 80 мол% $GeSe_2$) при X=0,1, 0,5, 1, 2 мол.%. В якості спектрального приладу використовувався монохроматор МДР-206, реєстрація сигналу здійснювалась фотоприймачами на основі Si та PbS. Джерелом збудження слугувала лампа розжарення (400 Вт). Зразки готувались у вигляді плоскопаралельних пластин товщиною 0,8 мм.

Результати експерименту. На рис. 1 представлено спектри оптичного поглинання системи Er_2Se_3 - Ga_2Se_3 - $GeSe_2$ при $T=293\text{K}$ в спектральному діапазоні 600–1650 нм. Край оптичного поглинання характеризує халькогенідну матрицю сплаву. Залежність коефіцієнта поглинання α від довжини хвилі в області 600–750 нм характеризується перенесенням електронів із валентної зони в зону провідності. Як бачимо із рис. 1, положення краю оптичного поглинання залежить від Er_2Se_3 . При збільшенні вмісту РЗЕ край поглинання зміщується в напрямку великих довжин хвиль. В усіх склоподібних сплавах виявлено смуги поглинання в спектральних діапазонах 780 – 830, 950 – 1000, а також 1450 – 1600 нм. При збільшенні вмісту Er_2Se_3 інтенсивність поглинання в цих спектральних інтервалах зростає. Відомо (Koughia, 2005; Tverjanovich, 2001; Nalyan, 2018), що поглинання квантів світла при 805 нм для іонів ербію відповідає переходу $^4I_{15/2} - ^4I_{9/2}$, поглинання при 980 нм переходу $^4I_{15/2} - ^4I_{11/2}$, поглинання при 1540 нм –

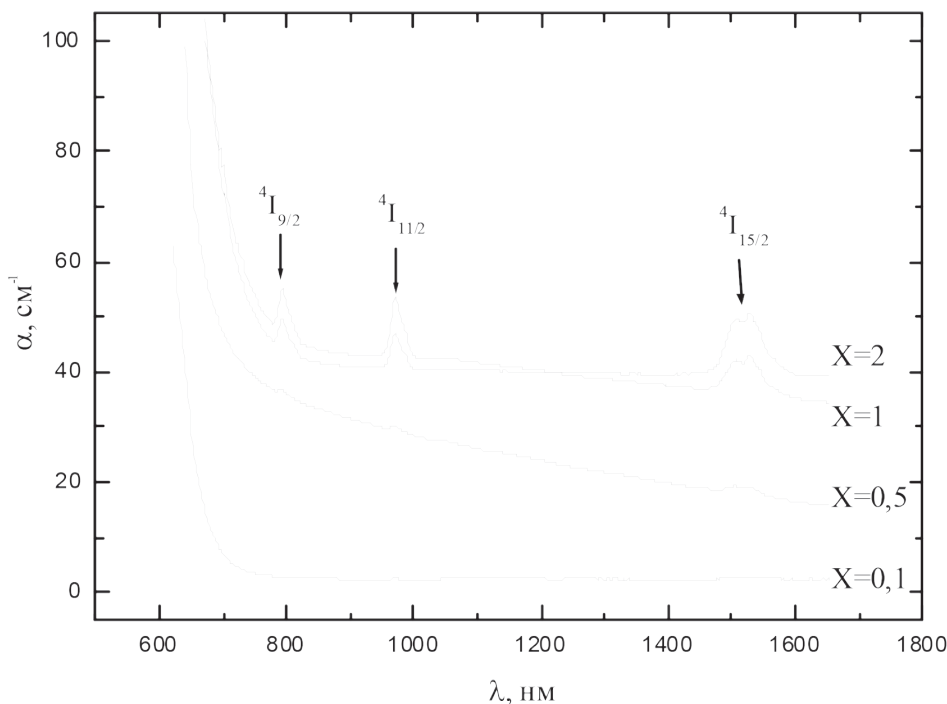


Рис. 1. Спектри поглинання склоподібних сплавів системи (X) (Er_2Se_3) - (100-X) (20 мол% Ga_2Se_3 - 80 мол% $GeSe_2$)

${}^4I_{15/2} - {}^4I_{13/2}$. Для пояснення даних спектральних залежностей ми пропонуємо наступну модель, яка представляє діаграму енергетичних рівнів іону ербію (рис 2).

При збудженні склоподібних сплавів світлом довжиною хвилі 980 нм іони ербію поглинають кванти світла, і переходять в збуджений стан ${}^4I_{11/2}$. Після безвипромінювальної релаксації на рівень ${}^4I_{13/2}$, відбувається перехід в основний стан ${}^4I_{15/2}$. При опроміненні світлом $\lambda_{\max} = 980$ нм при $T = 293$ К в спектральному діапазоні 1450-1650 нм виявлено фотолюмінісценцію (ФЛ) з максимумом випромінювання близько 1540 нм (рис. 3). Як і в спектрах поглинання, зафіксовано концентраційну залежність інтенсивності випромінювання від вмісту атомів ербію. Найбільшу інтенсивність ФЛ зафіксовано в зразку, в якому введено максимальну кількість РЗЕ – 2 мол.% Er_2Se_3 . Безвипромінювальний перехід ${}^4I_{11/2} - {}^4I_{13/2}$ може супроводжуватись випромінюванням фононів. В селенідних стеклах, склоутворююча матриця яких сформована на основі тетраєдрів $GeSe_{4/2}$, енергія фононів становить близько $200-300\text{ см}^{-1}$ (Sharma, 2005). Це означає, що перехід ${}^4I_{11/2} - {}^4I_{13/2}$ може супроводжуватись випромінюванням 12-15 фононів. Ймовірність такої багатофонної реакції є досить низька. Це визначає низьку ймовірність заселення рівня ${}^4I_{13/2}$ і, відповідно, низьку ефективність ФЛ. Експеримент підтверджує таке припущення, оскільки спектральні залежності ФЛ вдалось одержати тільки при високій інтенсивності збудження. Збільшення концентрації іонів ербію в стані ${}^4I_{13/2}$ може також відбуватись завдяки крос релаксаційним процесам при високій ймовірності обміну енергією між сусідніми іонами ербію (Nalyan, 2021). Підвищити ефективність ФЛ можна було би збуджуючи склоутворюючу матрицю сплаву з енергією, яка відповідає зона-зонним переходам (близько 2 еВ), але при умові, що відбувається добрий обмін енергією між матрицею сплаву і іонами ербію. Ми дослідили ФЛ при різних енергіях збудження. На рис 4 представлено спектр збудження ФЛ для склоподібного сплаву (2 %) (Er_2Se_3) - (98 %) (20 мол% Ga_2Se_3 - 80 мол% $GeSe_2$). Виявилось, що найбільша інтенсивність ФЛ спостерігається при довжині хвилі збудження 980 нм.. Підвищити ефективність ФЛ

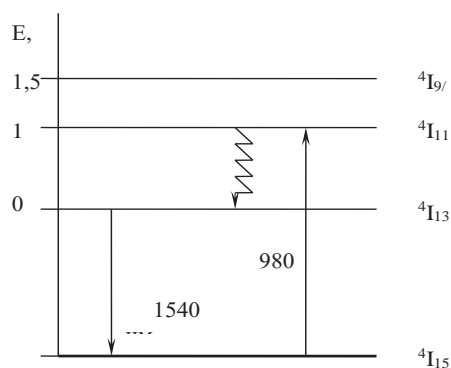


Рис. 2. Діаграма енергетичних рівнів в іонах ербію

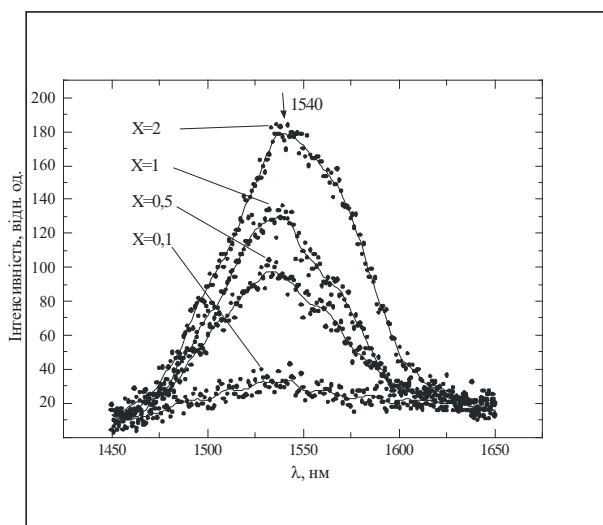


Рис. 3. Фотолюмінісценція склоподібних сплавів системи (X) (Er_2Se_3) - (100-X) (20 мол% Ga_2Se_3 - 80 мол% $GeSe_2$)

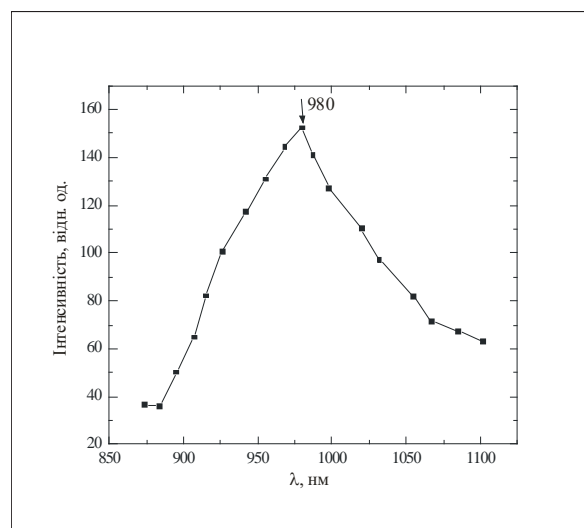


Рис. 4. Спектр збудження ФЛ склоподібного сплаву (2 %) (Er_2Se_3) - (98 %) (20 мол% Ga_2Se_3 - 80 мол% $GeSe_2$)

в даних склоподібних сплавах можна, ввівши більшу концентрацію атомів Er, максимальне значення якої становить 0,012 ат.% Er для сплаву (2 %) (Er_2Se_3) - (98 %) ($20 \text{ мол}\% \text{Ga}_2\text{Se}_3 - 80 \text{ мол}\% \text{GeSe}_2$). Рис. 3 свідчить про відсутність концентраційного гашення ФЛ для досліджених селенідних стекел. Концентрація співактиватора Ga є достатньою, щоб запобігти утворенню кластерів на основі Er (Koughia, 2005) і, відповідно, концентраційному гашенню ФЛ. Отже, для даних матеріалів, для підвищення інтенсивності ФЛ необхідно збільшити концентрацію Er.

Висновки. Досліджено спектри оптичного поглинання склоподібних сплавів системи (X) (Er_2Se_3) - (100-X) (20 мол% Ga_2Se_3 - 80 мол% GeSe_2) при X=0,1, 0,5, 1, 2 мол.%. в діапазоні 600 – 1700 нм. У зразках, які леговані ербієм, виявлено смуги поглинання в діапазоні 780 – 830, 950 – 1000, 1450 – 1600 нм, що відповідають переходам $^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$, $^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$, $^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$ відповідно. При збудженні 980 нм зафіксовано ФЛ в спектральному діапазоні 1450-1650 нм. На основі діаграми енергетичних переходів в іонах Er^{3+} , запропоновано модель, яка пояснює спектри оптичного поглинання і ФЛ селенідних склоподібних сплавів.

ЛІТЕРАТУРА:

1. 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.
2. Галян В.В., Иващенко І.А., Кевшин А.Г. [та ін.]. Фотолюмінесценція стекел $70\text{Ga}_2\text{S}_3 - 30\text{La}_2\text{S}_3$ легованих Ербієм. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2018. Т. 19, № 4. С. 331–335.
3. El Naggar A.M., Albassam A.A., Lakshminarayana G., Halyan V.V., [and others]. Exploration of Nonlinear Optical Features of Ga_2S_3 - La_2S_3 Glasses for Optoelectronic Applications. *Glass Phys. Chem.* 2019. Vol. 45. P. 467–471.
4. Kityk I.V., Halyan V.V., Yukhymchuk V.O. [and others]. NIR and visible luminescence features of erbium doped Ga_2S_3 - La_2S_3 . *J. Non Cryst Solids*. 2018. Vol. 498. P. 380–385.
5. Halyan V.V., Yukhymchuk V.O., Ivashchenko I.A. [and others]. Synthesis and downconversion photoluminescence of Erbium-doped chalcogenide glasses of $\text{AgCl(I)}-\text{Ga}_2\text{S}_3-\text{La}_2\text{S}_3$ systems. *Applied Optics*. 2021. Vol. 60. P. 5285–5290.
6. Halyan V.V., Yukhymchuk V.O., Gule Ye.G. [and others]. 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. *Opt. Mater.* 2019. Vol. 90. P. 84–88.
7. Koughia K., Munzar M., Tonchev D. [and others]. Photoluminescence in Er-doped Ge–Ga–Se glasses. *J. Lumin.* 2005. Vol. 112. P. 92–96.
8. Tverjanovich A., Grigoriev Ya.G., Degtyarev S.V. [and others]. Up-conversion fluorescence in Er-doped chalcogenide glasses based on $\text{GeS}_2-\text{Ga}_2\text{S}_3$ system. *J Non Cryst Solids*. 2001. Vol. 286. P.89–92.
9. Halyan V.V., Khyzhun O.Y., Ivashchenko I.A. [and others]. 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. *Physica B Condens. Matter*. 2018. Vol. 544. P. 10–16.
10. Sharma D., Ingale Alka, Awasthi A.M. Confined acoustic modes and spectral determination of network connectivity: Raman signatures of nanometric structure in $g\text{-Ge}_x\text{Se}_{1-x}$. *Solid State Commun.* 2005. Vol. 134. P.653–658.

REFERENCES:

1. Bletskan, D.Y. (2004) *Krystalicheskiye y stekloobraznyye khalkohenydy Si, Ge, Sn y splavy na ykh osnove* : monohrafiya v 2-kh tomakh. Uzhhorod : Zakarpattia [in Ukrainian].
2. Halyan, V.V., Ivashchenko, I.A., Kevshyn, A.H. [ta in.] (2018). Fotoluminestsentsiia stekol $70\text{Ga}_2\text{S}_3 - 30\text{La}_2\text{S}_3$ lehovanykh Erbiiem. *Fizyka i khimiiia tverdoho tila*. 19, 4, 331–335 [in Ukrainian].
3. El Naggar, A.M., Albassam, A.A., Lakshminarayana, G., Halyan, V.V., [and others] (2019) Exploration of Nonlinear Optical Features of Ga_2S_3 - La_2S_3 Glasses for Optoelectronic Applications. *Glass Phys. Chem.* 45, 467–471 [in English].
4. Kityk, I.V., Halyan, V.V., Yukhymchuk V.O. [and others] (2018) NIR and visible luminescence features of erbium doped Ga_2S_3 - La_2S_3 . *J Non Cryst Solids*. 498, 380–385 [in English].
5. Halyan, V.V., Yukhymchuk, V.O., Ivashchenko, I.A. [and others] (2021) Synthesis and downconversion photoluminescence of Erbium-doped chalcogenide glasses of $\text{AgCl(I)}-\text{Ga}_2\text{S}_3-\text{La}_2\text{S}_3$ systems. *Applied Optics*. 60, 5285–5290 [in English].
6. Halyan, V.V., Yukhymchuk, V.O., Gule, Ye.G. [and others] (2019) 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. *Opt. Mater.* 90, 84–88 [in English].
7. Koughia, K., Munzar, M., Tonchev, D. [and others] (2005) Photoluminescence in Er-doped Ge–Ga–Se glasses. *J. Lumin.* 112, P.92–96 [in English].

8. Tverjanovich, A., Grigoriev, Ya.G., Degtyarev, S.V. [and others] (2001) Up-conversion fluorescence in Er-doped chalcogenide glasses based on $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3$ system. *J Non Cryst Solids*. 286, 89–92 [in English].
9. Halyan, V.V., Khyzhun, O.Y., Ivashchenko, I.A. [and others] (2018) 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. *Physica B Condens. Matter*. 544, 10–16 [in English].
10. Sharma, D., Ingale, Alka, Awasthi, A.M. (2005) Confined acoustic modes and spectral determination of network connectivity: Raman signatures of nanometric structure in $\text{g-Ge}_x\text{Se}_{1-x}$. *Solid State Commun*. 134, 653–658 [in English].