

УДК 621.315.592

DOI <https://doi.org/10.32782/pet-2024-2-5>

Максим КИРИЧЕНКО

аспірант навчально-наукового фізико-технологічного інституту, Волинський національний університет імені Лесі Українки, просп. Волі, 13, м. Луцьк, Волинська обл., Україна, 43025

Галина МИРОНЧУК

доктор фізико-математичних наук, професор, директор навчально-наукового фізико-технологічного інституту, Волинський національний університет імені Лесі Українки, просп. Волі, 13, м. Луцьк, Волинська обл., Україна, 43025

ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-9088-3825>

SCOPUS-AUTHOR ID: 36245422900

Бібліографічний опис статті: Кириченко, М., МIRONCHUK, Г. (2024). Оптичні та нелінійно-оптичні властивості стекол системи $\text{GeS}_2\text{-As}_2\text{S}_3\text{-Er}_2\text{S}_3$ *Фізика та освітні технології*, 2, 35–39, doi: <https://doi.org/10.32782/pet-2024-2-5>

ОПТИЧНІ ТА НЕЛІНІЙНО-ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ СТЕКОЛ СИСТЕМИ $\text{GeS}_2\text{-As}_2\text{S}_3\text{-Er}_2\text{S}_3$

Халькогенідні стекла, леговані рідкоземельними іонами, привернули значну увагу дослідників завдяки їх широкому використанню в оптоелектроніці, зокрема в лазерах, які працюють в середньому інфрачервоному діапазоні. При цьому, є можливість змінювати параметри таких лазерів шляхом зміни хімічного складу вихідного матеріалу. Однією з найбільш перспективних домішок в халькогенідних стеклах є Ербій, що пов'язано з його властивістю ефективно випромінювати кванти електромагнітних хвиль на стандартній телекомунікаційній довжині хвилі 1540 нм. Передбачити властивості стекол з використанням тільки теорії процесів поглинання та випромінювання світла практично неможливо, тому дослідження впливу домішок Er^{3+} на оптичні властивості халькогенідних стекол лежить у експериментальній площині.

Область застосувань досліджуваних матеріалів в оптоелектроніці пов'язана з шириною забороненої зони. Для оцінки оптичної ширини забороненої зони було проведено дослідження спектрального розподілу коефіцієнта поглинання в області краю смуги власного поглинання. Оцінено ширину забороненої зони. Встановлено, що у міру збільшення молярної частки As_2S_3 в досліджуваних стеклах системи $\text{GeS}_2\text{-As}_2\text{S}_3\text{-Er}_2\text{S}_3$ край поглинання зміщується в довгохвильову область, що відображає зменшення оптичної щільності. Зменшення ширини забороненої зони при збільшенні молярної частки As_2S_3 пояснюється тим, що As_2S_3 має ширину забороненої зони меншу, ніж склоподібний дисульфід германію.

Проведено дослідження генерації другої та третьої гармоніки. Досягнуті параметри нелінійно-оптичних ефектів третього порядку, дають змогу прогнозувати широке застосування досліджуваних стекол як матеріалів для нелінійно-оптичного перетворення ГЧ лазерних променів, що має вирішальне значення для інфрачервоних лідарних систем (світлові далекоміри). Співіснування фотоіндукованої генерації другої гармоніки та генерації третьої гармоніки (отриманої без лазерної стимуляції) відкриває можливість для застосування досліджуваних стекол в оптоелектронних пристроях, які працюють одночасно на подвоєних та потроєних частотних сигналах.

Ключові слова: халькогенідні стекла, оптичні властивості, нелінійно-оптичні властивості.

Maxym KYRYCHENKO

Graduate Student, Lesya Ukrainka Volyn National University, 13 Volya Ave., Lutsk, Volyn region, Ukraine, 43025

Galya MYRONCHUK

Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Professor, Director of the Educational and Scientific Institute of Physics and Technology, Lesya Ukrainka Volyn National University, 13 Volya Ave., Lutsk, Volyn region, Ukraine, 43025

ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-9088-3825>

SCOPUS-AUTHOR ID: 36245422900

To cite this article: Kyrychenko, M., Myronchuk, G. (2024). Optychni ta neliniyno-optychni vlastyvyosti stekol systemy $\text{GeS}_2\text{-As}_2\text{S}_3\text{-Er}_2\text{S}_3$ [Optical and nonlinear optical properties glasses of the $\text{GeS}_2\text{-As}_2\text{S}_3\text{-Er}_2\text{S}_3$ system]. *Physics and Educational Technology*, 2, 35–39, doi: <https://doi.org/10.32782/pet-2024-2-5>

OPTICAL AND NONLINEAR OPTICAL PROPERTIES GLASSES OF THE $\text{GeS}_2\text{-As}_2\text{S}_3\text{-Er}_2\text{S}_3$ SYSTEM

Chalcogenide glasses doped with rare earth ions have attracted considerable attention of researchers due to their widespread use in optoelectronics, in particular in lasers operating in the mid-infrared range. At the same time, it is possible to change the parameters of such lasers by changing the chemical composition of the source material. One of the most promising impurities in chalcogenide glasses is Erbium, which is due to its ability to efficiently emit quanta of electromagnetic waves at the standard telecommunication wavelength of 1540 nm. It is practically impossible to predict the properties of glasses using only the theory of the processes of absorption and emission of light, so the study of the effect of Er^{3+} impurities on the optical properties of chalcogenide glasses lies in the experimental plane.

The scope of applications of the studied materials in optoelectronics is related to the width of the band gap. To estimate the optical band gap, a study of the spectral distribution of the absorption coefficient in the region of the edge of the intrinsic absorption band was conducted. The width of the forbidden optical band gap is estimated. It was established that as the molar fraction of As_2S_3 in the studied glasses of the $\text{GeS}_2\text{-As}_2\text{S}_3\text{-Er}_2\text{S}_3$ system increases, the absorption edge shifts to the long-wavelength region, which reflects the reduction of the optical band gap. The decrease in the band gap with an increase in the molar fraction of As_2S_3 is due to the fact that As_2S_3 has a smaller band gap than glassy germanium disulfide.

The study of the generation of the second and third harmonics was conducted. The achieved parameters of nonlinear optical effects of the third order make it possible to predict the wide application of the studied glasses as materials for nonlinear optical conversion of IR laser beams, which is of crucial importance for IR lidar systems (light rangefinders). The coexistence of the photoinduced generation of the second harmonic and the generation of the third harmonic (obtained without laser stimulation) opens up the possibility of using the studied glasses in optoelectronic devices that operate simultaneously on doubled and tripled frequency signals.

Key words: chalcogenide glasses, optical properties, nonlinear optical properties.

Вступ. Халькогенідні стекла, леговані рідкоземельними іонами, привернули значну увагу дослідників завдяки їх широкому використанню в лазерах, що працюють в середньому інфрачервоному діапазоні. Ці лазери широко застосовуються в медичній хірургії, військовій техніці, безпечному для очей лазерному радарі, при моніторингу забруднення атмосфери, дистанційному зондуванні та (Eggleton, Luther-Davies, Richardson, 2011, pp. 141–148; Zakery, Elliott, 2003, pp. 1–12; Han, 2016, pp. 201–210; Demetriou, 2016, pp. 6350–6358). Волоконні лазери, що працюють в середній інфрачервоній довжині хвилі, можуть бути отримані за допомогою різних іонів рідкоземельних іонів, таких як Dy^{3+} , Ho^{3+} , Pr^{3+} , Tm^{3+} і Er^{3+} (Tian, Xu, Hu, Zhang, 2011, pp. 3218–3220; Yang, 2011, pp. 26529–26535; Karaksina, 2016, pp. 275–279). При цьому, є можливість змінювати параметри таких лазерів шляхом зміни хімічного складу вихідного матеріалу (Rizak, Rizak, Semak, 2001, pp. 152). Однією з найбільш перспективних домішок в халькогенідних стеклах є Ербій, що пов'язано з його властивістю ефективно випромінювати кванти певних електромагнітних хвиль під дією збуджуючих чинників на стандартній телекомунікаційній довжині хвилі 1540 нм.

Передбачити властивості стекл з використанням тільки теорії процесів поглинання та випромінювання світла практично неможливо, тому дослідження впливу домішок Er^{3+}

на оптичні властивості халькогенідних стекл лежить у експериментальній площині.

Мета роботи. Дослідження спектрального розподілу коефіцієнта поглинання та генерації другої та третьої гармоніки стекл систем $\text{GeS}_2\text{-As}_2\text{S}_3\text{-Er}_2\text{S}_3$ з різним співвідношенням елементів GeS_2 , As_2S_3 та Er_2S_3 .

Експериментальні результати та їх обговорення. Синтез склоподібних сплавів проводили з елементарних компонентів та попередньо синтезованого сульфиду As_2S_3 у вакуумованих до залишкового тиску (10^{-2} Па) кварцових ампулах. Загальна маса вихідної шихти для синтезу становила 1 г.

Отримання склоподібних сплавів проводили у печі шахтного типу СШОЛ за такою методикою: нагрів до температури 350°C (швидкість $30^\circ\text{C}/\text{год}$), витримка 24 години; нагрів до температури 500°C (швидкість $6^\circ\text{C}/\text{год}$), витримка 10 години; охолодження синтезованих сплавів у режимі виключеної печі.

Склоподібна структура синтезованих сплавів контролювалася рентгенофазовим аналізом (ДРОН 4-13, CuK_α -випромінювання). Наявність характерних «галло» (рис. 1) свідчить про їх аморфний стан.

Область застосувань досліджуваних матеріалів в оптоелектроніці пов'язана з шириною забороненої зони. Для оцінки оптичної ширини забороненої зони було проведено дослідження спектрального розподілу коефіцієнта

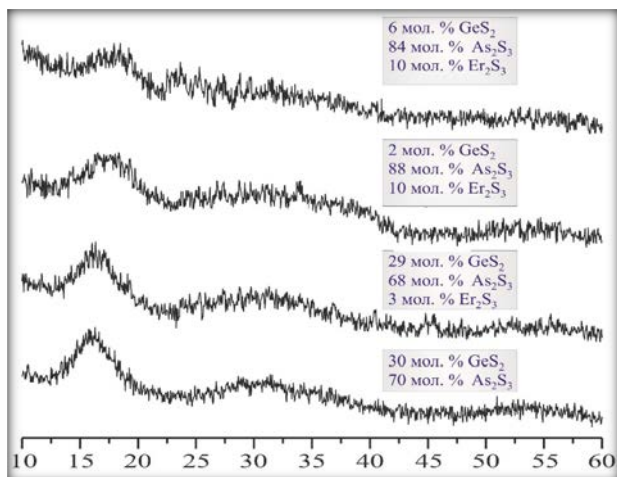


Рис. 1. Рентгенограми склоподібних зразків

поглинання в області краю смуги власного поглинання. Для проведення вимірювань використовувались пластини з плоскопаралельними поверхнями оптичної якості, товщиною 0,06-0,1 мм. У якості спектрального приладу використовувався дифракційний монохроматор МДР – 206 з кремнієвим фотодіодом для діапазону 360-1100 нм (спектральний дозвіл 0,2 нм). Після аналого-цифрового перетворювача, сигнал аналізували за допомогою спеціалізованого програмного забезпечення «Монохроматор» (Ломо Фотоніка). Дослідження коефіцієнта відбивання проводилось при кімнатній температурі за допомогою спектрофотометра Cary 5000 UV-Vis-NIR Spectrophotometer (Agilent Technologies) у спектральному діапазоні 400-1500 нм з точністю $\pm 0,1$ нм (UV-Vis.). Отримані спектральні залежності коефіцієнта поглинання $\alpha(h\nu)$ для різних складів наведені на рис. 2.

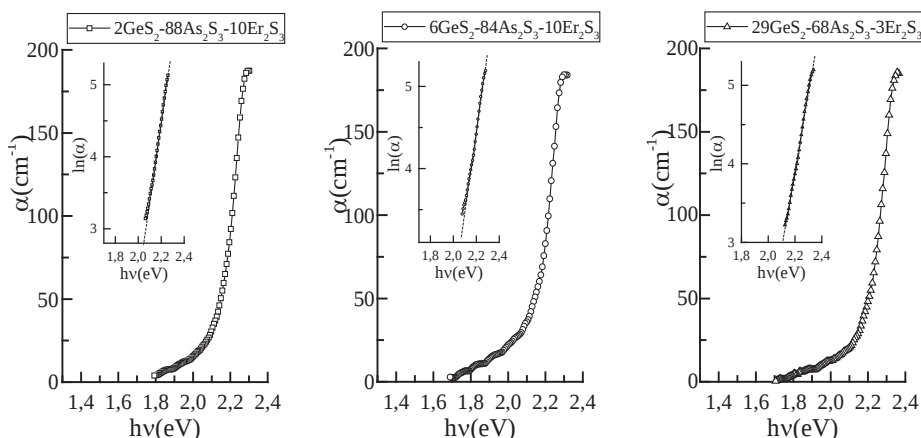


Рис. 2. Спектральний розподіл коефіцієнта поглинання

Для оцінки ширини забороненої зони ми не могли використати метод Тауца, який потребує значень коефіцієнта поглинання $\sim 10^3 \text{ см}^{-1}$. Наближене значення E_g розраховувалось на рівні $\alpha = 10^3 \text{ см}^{-1}$: $E_g = E_{100} + E_U \ln(\alpha / 100)$, де E_{100} – значення енергії фотона на рівні $\alpha = 100 \text{ см}^{-1}$, E_U – характеристична енергія Урбаха, яка, з експериментальних результатів визначена як $E_U = \Delta(h\nu) / \Delta(\ln \alpha)$. Різниця в оцінці ширини забороненої зони обома методами, згідно літературних даних, складає 3–7%. Результати оцінки ширини забороненої зони представлено в таблиці 1.

Таблиця 1

Оцінка ширини забороненої зони

Склад зразка, мол. %			E_U , меВ	E_{100} , еВ	E_g , еВ
2 GeS ₂	88 As ₂ S ₃	10 Er ₂ S ₃	87	2,21	2,41
6 GeS ₂	84 As ₂ S ₃	10 Er ₂ S ₃	91	2,22	2,43
29 GeS ₂	68 As ₂ S ₃	3 Er ₂ S ₃	89	2,27	2,48

У міру збільшення молярної частки As₂S₃ в досліджуваних стеклах системи GeS₂-As₂S₃-Er₂S₃ край поглинання зміщується в довгохвильову область (рис. 2), що відображає зменшення оптичної щільності (табл. 1). Зменшення ширини забороненої зони при збільшенні молярної частки As₂S₃ пояснюється тим, що As₂S₃ має ширину забороненої зони ($E_g = 2,2$ еВ) меншу, ніж склоподібний дисульфід германію ($E_g = 3,1$ еВ).

Для дослідження генерації другої гармоніки в стеклах досліджуваної системи просторова нецентросиметричність заряду, досягалась за допомогою обробки двома просторовими когерентними лазерними

променями – фундаментальної та подвоєної частоти Nd:YAG наносекундного імпульсного лазера з довжиною хвилі 1064 нм, що сприяло поляризації середовища (Driscoll, Lawandy, 1994, pp. 355–371; Kityk, Majchrowski, 2004, pp. 33–37). Опромінення зразків випромінюванням з двома різними довжинами хвиль тривало близько 3–4 хв. Вимірювання проводилось з використанням інтерференційного фільтра з довжиною хвилі 532 нм. При дослідженні генерації третьої гармоніки фото індукована обробка не здійснювалась, а інтерференційний фільтр було замінено на 355 нм. Результати вимірювань генерації другої та третьої гармоніки представлені на рис. 3, 4.

Створення нелінійності другого порядку в стеклах відкриває можливість виробництва дешевих активних або пасивних компонентів, таких як електрооптичні модулятори або перемикачі. Досягнуті параметри нелінійно-оптичних ефектів третього порядку, дають змогу прогнозувати широке застосування досліджуваних стеклов як матеріалів для нелінійно-оптичного перетворення ІЧ лазерних променів, що має вирішальне значення для ІЧ лідарних систем (світлові далекоміри). Співіснування фотоіндукованої генерації другої гармоніки та генерації третьої гармоніки (отриманої без лазерної стимуляції) відкриває можливість для застосування досліджуваних стеклов в оптоелектронних пристроях, які працюють одночасно на подвоєних та потроєних частотних сигналах. Потрібно зазначити, що впродовж кількакратної ІЧ-індукованої обробки, спостережувані фотоіндуковані зміни були повністю зворотними, що підтверджує їхній високий потенціал відтворення.

Висновки. В роботі проведено дослідження оптичних та нелінійно-оптичних параметрів стеклов систем $\text{GeS}_2\text{-As}_2\text{S}_3\text{-Er}_2\text{S}_3$ з різним співвідношенням елементів GeS_2 , As_2S_3 та Er_2S_3 .

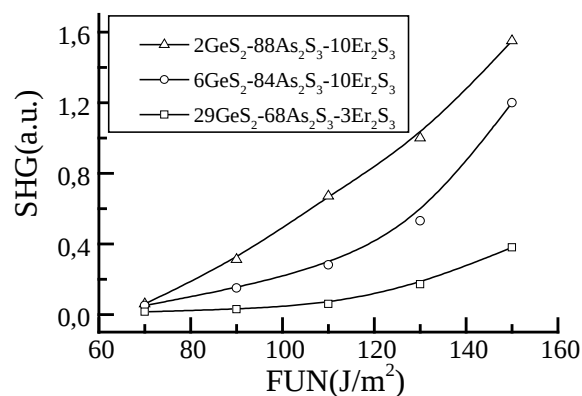


Рис. 3. Залежність інтенсивності генерації другої гармоніки від густини енергії фундаментального лазерного променя

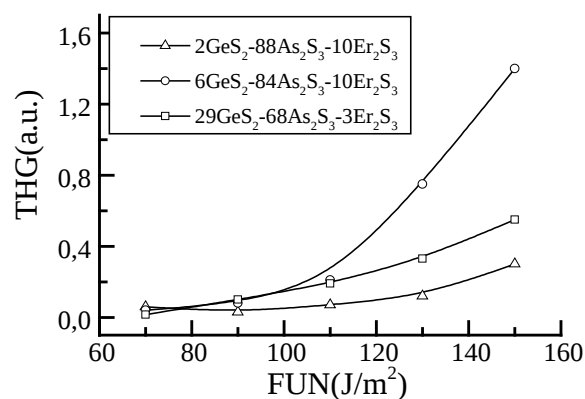


Рис. 4. Залежність інтенсивності генерації третьої гармоніки від густини енергії фундаментального лазерного променя

Оцінено ширину забороненої зони. Встановлено, що, у міру збільшення молярної частки As_2S_3 край поглинання зміщується в довгохвильову область. Співіснування фотоіндукованої генерації другої гармоніки та генерації третьої гармоніки (отриманої без лазерної стимуляції) відкриває можливість для застосування досліджуваних стеклов в оптоелектронних пристроях, які працюють одночасно на подвоєних та потроєних частотних сигналах.

ЛІТЕРАТУРА:

1. Eggleton B. J., Luther-Davies B., Richardson K. Chalcogenide photonics. *Nature Photonics* 2011. Vol. 5, 141–148.
2. Zakery A., Elliott S. R. Optical properties and applications of chalcogenide glasses: a review. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2003. Vol. 330. 1–12.
3. Han Z. et al. On-chip mid-infrared gas detection using chalcogenide glass waveguide. *Applied Physics Letters*. 2016. Vol.108. 201–210.
4. Demetriou G. et al. Refractive index and dispersion control of ultrafast laser inscribed waveguides in gallium lanthanum sulphide for near and mid-infrared applications. *Optics Express*. 2016. Vol. 24. 6350–6358.
5. Tian Y., Xu R., Hu L., Zhang J. Intense 2.7 μm and broadband 2.0 μm emission from diode-pumped $\text{Er}^{3+}/\text{Tm}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ -doped fluorophosphate glass. *Optics Letters*. 2011. Vol. 36. 3218–3220.

6. Yang S. et al. Broadband near-infrared emission in Tm^{3+} - Dy^{3+} codoped amorphous chalcogenide films fabricated by pulsed laser deposition. *Optics Express*. 2011. Vol. 19. 26529–26535.
7. Karaksina E. V. et al. Preparation of high-purity Pr^{3+} doped Ge-As-Se-In-I glasses for active mid-infrared optics. *Journal of Luminescence*. 2016. Vol. 177. 275–279.
8. Різак В. М., Різак І. М., Семак Д. Г. Функціональні халькогенідні напівпровідники: Монографія. Ужгород: Закарпаття. 2001. 152 с.
9. Driscoll T. J., Lawandy N. M. Optically encoded second-harmonic generation in bulk silica-based glasses. *Journal of the Optical Society of America B*. 1994. Vol. 11. P. 355–371.
10. Kityk I. V., Majchrowski A. Second-order non-linear optical effects in BiB_3O_6 glass fibers. *Optical Materials*. 2004. Vol. 25. P. 33–37.

REFERENCES:

1. Eggleton, B. J., Luther-Davies, B., & Richardson, K. Chalcogenide photonics. *Nature Photonics*, (2011). Vol. 5, 141–148.
2. Zakery, A., & Elliott, S. R. (2003). Optical properties and applications of chalcogenide glasses: a review. *Journal of Non-Crystalline Solids*. Vol. 330. 1–12.
3. Han, Z. et al. (2016). On-chip mid-infrared gas detection using chalcogenide glass waveguide. *Applied Physics Letters*. Vol. 108. 201–210.
4. Demetriou, G. et al. (2016). Refractive index and dispersion control of ultrafast laser inscribed waveguides in gallium lanthanum sulphide for near and mid-infrared applications. *Optics Express*. Vol. 24. 6350–6358.
5. Tian, Y., Xu, R., Hu, L., & Zhang, J. (2011). Intense 2.7 μm and broadband 2.0 μm emission from diode-pumped $\text{Er}^{3+}/\text{Tm}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ -doped fluorophosphate glass. *Optics Letters*. Vol. 36. 3218–3220.
6. Yang, S. et al. (2011). Broadband near-infrared emission in Tm^{3+} - Dy^{3+} codoped amorphous chalcogenide films fabricated by pulsed laser deposition. *Optics Express*. Vol. 19. 26529–26535.
7. Karaksina, E. V. et al. (2016). Preparation of high-purity Pr^{3+} doped Ge-As-Se-In-I glasses for active mid-infrared optics. *Journal of Luminescence*. Vol. 177. 275–279.
8. Rizak, V. M., Rizak, I. M., & Semak, D. H. (2001). Функціональні халькогенідні напівпровідники [Functional chalcogenide semiconductors]: *Monohrafiya. Uzhhorod: Zakarpattya – Monograph. Uzhhorod: Transcarpathia*. 152 s. [in Ukrainian].
9. Driscoll T. J., & Lawandy N. M. (1994). Optically encoded second-harmonic generation in bulk silica-based glasses. *Journal of the Optical Society of America B*, Vol. 11, P. 355–371.
10. Kityk I. V., & Majchrowski A. (2004). Second-order non-linear optical effects in BiB_3O_6 glass fibers. *Optical Materials*, Vol. 25, P. 33–37.