

В.В. Галян<sup>1</sup>, А.Г. Кевшин<sup>1</sup>, І.А. Іващенко<sup>2</sup>, І.Д. Олексіюк<sup>2</sup>, І.В. Данилюк<sup>3</sup>,  
Г.П. Шаварова<sup>1</sup>

## Оптичне поглинання халькогенідних стекол $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-La}_2\text{S}_3$ , легованих ербієм

<sup>1</sup>Кафедра експериментальної фізики та інформаційно-вимірювальних технологій, Східноєвропейський національний університет імені Лесі Українки, Україна, e-mail: [halyanv@ukr.net](mailto:halyanv@ukr.net)

<sup>2</sup>Кафедра неорганічної та фізичної хімії, Східноєвропейський національний університет імені Лесі Українки, Україна, e-mail: [inna.ivashchenko05@gmail.com](mailto:inna.ivashchenko05@gmail.com)

<sup>3</sup>Кафедра екології та охорони навколишнього середовища, Східноєвропейський національний університет імені Лесі Українки, Україна, e-mail: [prominchik@gmail.com](mailto:prominchik@gmail.com)

Стекла системи  $\text{La}_2\text{S}_3\text{-Er}_2\text{S}_3\text{-Ga}_2\text{S}_3$  були синтезовані з розплавлених зразків які були загартовані в холодний 25% розчин NaCl. Досліджено їх спектри оптичного поглинання в інтервалі 1,2 - 2,9 еВ при 80 К. Для стекол легованих Ербієм виникають вузькі смуги поглинання із максимумами 2,53; 2,35; 2,27; 1,88; 1,54; 1,26 еВ. Збільшення вмісту  $\text{La}_2\text{S}_3$  (30 - 40 мол.%) зумовлює зменшення ширини забороненої зони ( $E_g = 2,83 - 2,73$  еВ) та зростання характеристичного параметру Урбаха ( $\Delta E = 151 - 238$  меВ), що визначає структурну неупорядкованість стекол.

**Ключові слова:** склоподібні сплави, оптичне поглинання, правило Урбаха.

Стаття постуила до редакції 07.08.2017; прийнята до друку 05.09.2017.

### Вступ

Халькогенідні стекла – перспективні матеріали в галузі оптоелектроніки, які характеризуються як хімічно стійкі склоутворюючі середовища, відрізняються низькою енергією фононів [1] та порівняно високою розчинністю металічних та рідкісноземельних домішок [2, 3, 4]. Прозорість халькогенідних стекол у видимій та інфрачервоній ділянці спектру відкриває перспективу їх застосування в якості фільтрів, середовищ для оптичного волокна та телекомунікаційних пристроїв [5].

Окремі дослідження щодо склоутворення в системі Ga-La-S були проведені А.М. Луаре-Люзак [6, 7] ще в сімдесятих роках минулого століття. Автори встановили, що при введенні Лантану варіації компонентного складу можна проводити в достатньо широких межах. Крім того, в системі  $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-La}_2\text{S}_3$  існують дві сполуки  $\text{La}_3\text{Ga}_{1,67}\text{S}_7$  та  $\text{LaGaS}_3$ .  $\text{La}_3\text{Ga}_{1,67}\text{S}_7$  плавиться конгруентно при 1423 К та кристалізується в гексагональній сингонії, пр. гр.  $R\bar{6}_3$ ,  $a = 1,015$  нм,  $c = 0,608$  нм [7].  $\text{LaGaS}_3$  утворюється при 1223 К за перитектичною реакцією  $L + \text{La}_3\text{Ga}_{1,67}\text{S}_7 \leftrightarrow \text{LaGaS}_3$  та кристалізується в моноклінній сингонії, пр. гр.  $P2_1/c$ ,

$a = 1,517(8)$  нм,  $b = 1,056(4)$  нм,  $c = 1,282(6)$  нм,  $\beta = 137,70^\circ$  [8]. Крім того, Пізніше були проведені дослідження акусто-оптичних властивостей [9] стекол в системі  $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-La}_2\text{S}_3$ , а також процесів склоутворення при введенні домішок  $\text{Na}_2\text{S}$ ,  $\text{CaS}$ ,  $\text{In}_2\text{S}_3$  та оптичних властивостей одержаних матеріалів [10]. Застосування стекол на основі системи  $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-La}_2\text{S}_3$ , модифікованих різними домішками обумовлено тим, що вони є екологічно безпечними та технологічно простими при синтезі, порівняно з одержанням кристалічних аналогів.

Метою даної роботи є дослідження спектрів оптичного поглинання у видимому і близькому інфрачервоному діапазоні нових сульфідних стекол системи  $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-La}_2\text{S}_3$  легованих ербієм, як перспективних матеріалів для оптоелектронної техніки.

### I. Синтез матеріалів, методика експерименту

Методика синтезу стекол: для отримання стекол системи  $\text{La}_2\text{S}_3\text{-Er}_2\text{S}_3\text{-Ga}_2\text{S}_3$  проводили попередній синтез зразків масою 1 - 1,5 г. Для синтезу

використовували прості речовини: Ga (99,999 мас. % основного компонента), La, Er, (99,9 мас.% основного компонента), S (99,997 мас. % основного компонента, яка додатково очищувалася перегонкою у вакуумі). Для проведення синтезу було обрано прямий високотемпературний метод, який проводили в печах шахтного типу із системою регулювання і підтримки температури з точністю ± 5 К. Спочатку здійснювали нагрівання шихти до 400 К зі швидкістю 10 К/год (витримка 48 годин), нагрівання до 720 К зі швидкістю 10 К/год (витримка 48 годин), нагрівання до максимальної температури 1370 К зі швидкістю 10 К/год (витримка 2 години), після чого зразки охолоджували до кімнатної температури зі швидкістю 20 К/год. Отримані сплави перетирали в агатовій ступці, завантажували у кварцеві контейнери з дном у вигляді сфери діаметром 1 см і відкачували до залишкового тиску 1,33·10<sup>-3</sup> Па. Перетерті зразки знову ступінчасто нагрівали, спочатку зі швидкістю 50 К/год до 1070 К, потім зі швидкістю 40 К/год до температури 1420 К. При максимальній температурі, при якій зразки перебували в розплавленому стані, витримка складала 3 години, після чого розплавлені зразки гартували у насичений розчин NaCl з подрібненим льодом. Отримані сплави контролювалися

рентгенофазовим (ДРОН 4-13) і мікроструктурним (мікроскоп Leica VMHT Auto ) аналізами на наявність або відсутність кристалічних включень.

Спектри оптичного поглинання склоподібних сплавів досліджувались при T = 80 К в діапазоні 1 - 3 еВ, з допомогою монохроматора МДР-206, що обладнаний автоматичною системою синхродетектування з використанням термостата із стабілізацією і контролем температури. Приймання сигналу проводилось на основі Si фотоприймача. Зразки готувались у вигляді плоскопаралельних пластин товщиною 0,5 та 0,8 мм.

## II. Результати експерименту та їх обговорення

Синтезовано стекла системи Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-La<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-Er<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, в яких компонента Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub> є склоутворювачем, La<sub>2</sub>S<sub>3</sub> – модифікатором матриці скла, а Er<sub>2</sub>S<sub>3</sub> – легуючою домішкою. В склад зразків введено La<sub>2</sub>S<sub>3</sub> із значеннями – 30, 35, 40 мол. %, кожен з яких містив 0, 1 або 3 мол.% Er<sub>2</sub>S<sub>3</sub>. Компонентний склад кожного із зразків подано в таблиці 1.

Спектри оптичного поглинання стекол системи Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-La<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-Er<sub>2</sub>S<sub>3</sub> при температурі 80 К представлено

Таблиця 1

Компонентний склад та оптичні параметри стекол системи Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-La<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-Er<sub>2</sub>S<sub>3</sub>

№	Ga <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	La <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	Er <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	E <sub>g</sub> eВ	ΔE meВ
	мол. %				
1	70	30	0	2,83	151
2	69	30	1	2,79	127
3	67	30	3	2,7	121
4	65	35	0	2,77	198
5	64	35	1	2,72	180
6	62	35	3	2,68	166
7	60	40	0	2,73	238
8	59	40	1	2,70	216
9	57	40	3	2,68	191

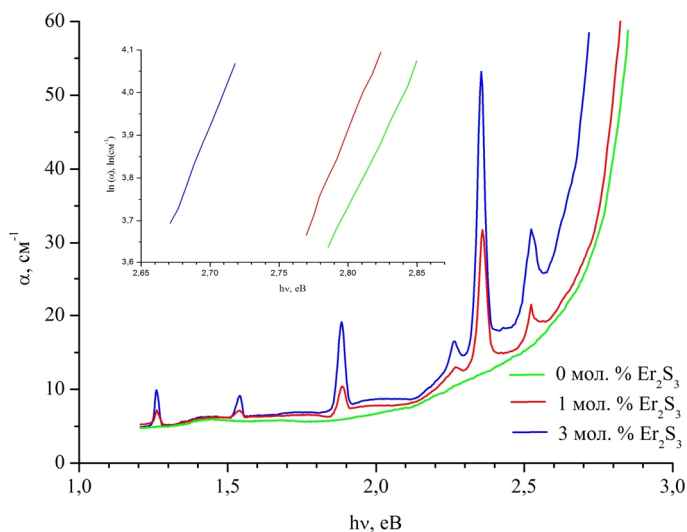


Рис. 1. Спектри оптичного поглинання стекол Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub> – (30 мол. %) La<sub>2</sub>S<sub>3</sub> –Er<sub>2</sub>S<sub>3</sub>.

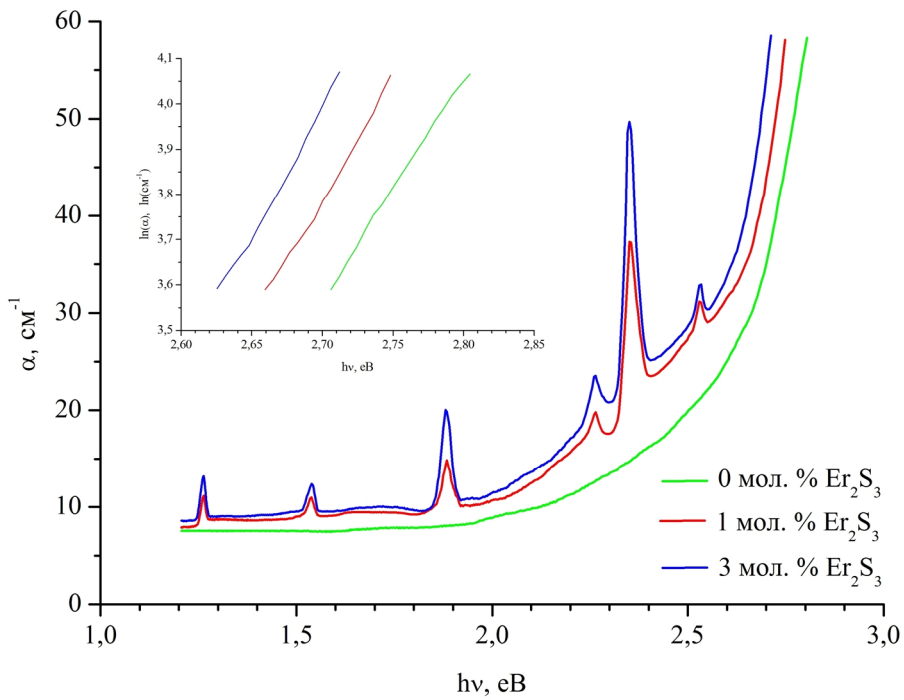


Рис. 2. Спектри оптичного поглинання стекел  $\text{Ga}_2\text{S}_3 - (35 \text{ мол. \%}) \text{La}_2\text{S}_3 - \text{Er}_2\text{S}_3$

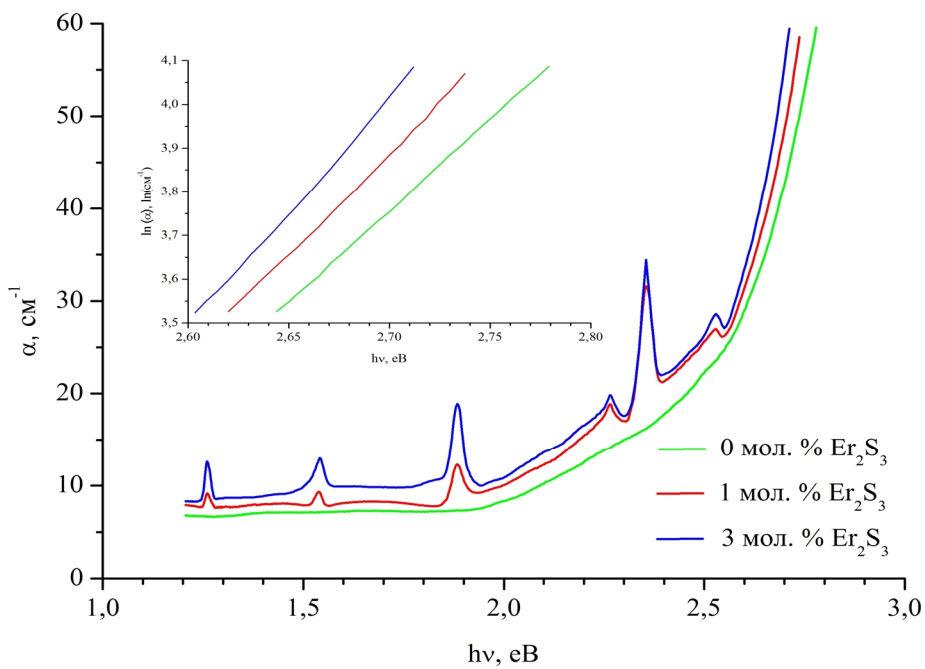


Рис. 3. Спектри оптичного поглинання стекел  $\text{Ga}_2\text{S}_3 - (40 \text{ мол. \%}) \text{La}_2\text{S}_3 - \text{Er}_2\text{S}_3$

на рис. 1, 2 і 3.

На вставці зображено край оптичного поглинання в напівлогарифмічному масштабі. Лінійна залежність  $\ln(\alpha)=f(h\nu)$  на вставках свідчить, що край поглинання описується відомим правилом Урбаха, що характерно для некристалічних твердих тіл [11]:

$$a(h\nu) = a_0 \exp\left(\frac{h\nu - E_g}{\Delta E}\right) \quad (1)$$

де  $\alpha_0$  - сталий коефіцієнт;  $E_g$  - ширина забороненої зони;  $\Delta E = \frac{\Delta(h\nu)}{\Delta(\ln a)}$  - параметр, що характеризує

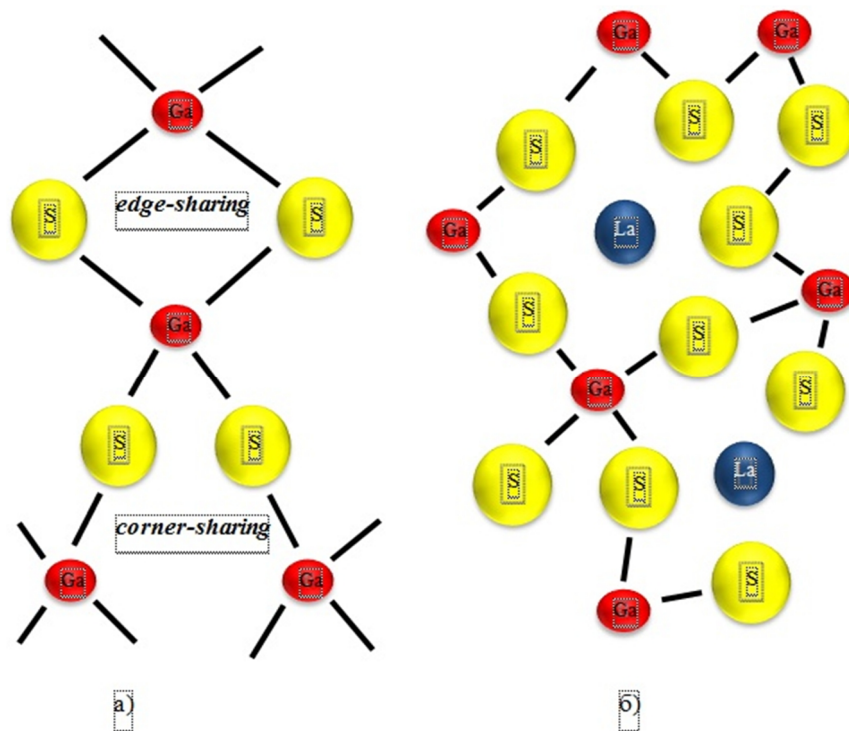


Рис. 4. Модель структури скла: а) утвореного з тетраедрів  $[\text{GaS}_4]$ ; б) утвореного з тетраедрів  $[\text{GaS}_4]$ , модифікованого La.

розмиття краю поглинання.

При  $50 \text{ cm}^{-1}$  оцінено ширину забороненої зони стекел (табл. 1). Для Er-нелегованих стекел із збільшенням вмісту  $\text{La}_2\text{S}_3$  зменшується ширина забороненої зони – від 2,83 eV (в зразку 70 мол. %  $\text{Ga}_2\text{S}_3$  – 30 мол. %  $\text{La}_2\text{S}_3$ ) до 2,73 eV (в зразку 60 мол. %  $\text{Ga}_2\text{S}_3$  – 40 мол. %  $\text{La}_2\text{S}_3$ ). Крім того, збільшення концентрації Лантану призводить до зростання розмиття краю поглинання і, відповідно, до росту непорядкованості склоутворюючої матриці. При цьому коефіцієнт поглинання зростає у всьому спектральному діапазоні, що пов'язано зі збільшенням дефектних центрів, які створюють в забороненій зоні енергетичні рівні.

В зразках, що леговані ербієм зафіксовано вузькі смуги поглинання із максимумами 2,53, 2,35, 2,27, 1,88, 1,54, 1,26 eV, що відповідають внутрішньоматричним переходам із основного  $^4I_{15/2}$  в збуджені стани  $^4F_{7/2}$ ,  $^2H_{11/2}$ ,  $^4S_{3/2}$ ,  $^4F_{9/2}$ ,  $^4I_{9/2}$ ,  $^4I_{11/2}$  в іонах  $\text{Er}^{3+}$ . Збільшення вмісту ербію не змінює розташування смуг поглинання, але призводить до зростання їх інтенсивності. При цьому спостерігається зміщення краю оптичного поглинання у напрямку менших енергій (рис. 1-3).

Відомо [1, 2], що склоутворююча сітка на основі  $\text{Ga}(\text{Ge})_2\text{S}_3$  створена з тетраедрів  $[\text{Ga}(\text{Ge})\text{S}_4]$ , які “об’єднані через кут” (corner-sharing) або “ребро” (edge-sharing). Моделі тетраедрів зображені на рис. 4.

При додаванні  $\text{La}_2\text{S}_3$  тетраедри “об’єднані через ребро” трансформуються, переходячи в “об’єднані через кут” тетраедри [2] на основі  $[\text{GaS}_4]$  з утворенням немісткової сірки. При цьому іони  $\text{La}^{3+}$  відіграють роль зарядового компенсатора. Зауважимо, що іонний радіус  $\text{La}^{3+}$  ( $1,15 \text{ \AA}$  [12])

значно більший за  $\text{Ga}^{3+}$  ( $0,62 \text{ \AA}$  [12]), тому склоутворююча матриця деформується, внаслідок чого виникають дефекти, які обумовлюють зростання параметру  $\Delta E$  та збільшення коефіцієнта поглинання в склоподібних сплавах.

В структурі скла іони  $\text{Er}^{3+}$  можуть займати ті ж позиції, що й  $\text{La}^{3+}$ . Крім того, легування Ербієм зменшує число  $[\text{S}_3\text{Ga-GaS}_3]$  етаноподібних одиниць (характерних для стекел з дефіцитом халькогену) [1, 13], які трансформуються в молекулярні одиниці  $[\text{GaS}_4]$ . На спектрі поглинання це проявляється в зменшенні розмитості краю поглинання (зменшення  $\Delta E$ , табл. 1) для стекел із фіксованим вмістом  $\text{La}_2\text{S}_3$ .

## Висновки

Досліджено спектри оптичного поглинання стекел  $\text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{La}_2\text{S}_3 - \text{Er}_2\text{S}_3$  при температурі 80 K, в діапазоні 1,2 -2,9 eV. Встановлено, що край оптичного поглинання характеризується експоненційною залежністю. Оцінено ширину забороненої зони стекел та її залежність від компонентного складу. Додавання  $\text{Er}_2\text{S}_3$  та  $\text{La}_2\text{S}_3$  зменшує заборонену зону від 2,83 до 2,68 eV. Збільшення Ербію, при фіксованому вмісті інших компонентів, приводить до зменшення параметру  $\Delta E$  (для 30 мол. %  $\text{La}_2\text{S}_3$  на 30 меВ; 35 мол. %  $\text{La}_2\text{S}_3$  – 32 меВ; 40 мол. %  $\text{La}_2\text{S}_3$  – 47 меВ). Зміни оптичних параметрів халькогенідних стекел пов'язуємо із трансформаціями в формуванні структурних одиниць, що обумовлено введенням домішок рідкісноземельних металів.

**Галян В.В.** - доцент кафедри експериментальної фізики та інформаційно-вимірювальних технологій;  
**Кевшин А.Г.** - кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри експериментальної фізики та інформаційно-вимірювальних технологій;  
**Іващенко І.А.** - кандидат хімічних наук, доцент кафедри неорганічної та фізичної хімії;

**Олексеюк І.Д.** - професор, доктор хімічних наук, завідувач кафедри неорганічної та фізичної хімії;  
**Данилюк І.В.** - кандидат хімічних наук, старший викладач кафедри екології та охорони навколишнього середовища..

- [1] V.V. Halyan, V.V. Strelchuk, V.O. Yukhymchuk, A.H. Kevshyn, G.Ye. Davydyuk, M.V. Shevchuk, S.V. Voronyuk, *Physica B*. 411, 35 (2013).
- [2] Jong Heo, Joong Min Yoon, Sun-Youn Ryou, *J. Non-Cryst. Sol.* 238 (1-2), 115 (1998).
- [3] V.V. Halyan, M.V. Shevchuk, G.Ye. Davydyuk, S.V. Voronyuk, A. H. Kevshyn, V.V. Bulatetsky, *Sem. phys, quantelect. and optoelect.* 12 (2), 138 (2009).
- [4] А.Г. Кевшин В.В. Галян, Г.Е. Давидюк, О.В. Парасюк, И.И. Мазурец, *Физ. и хим. Стекла.* 36 (1), 37 (2010).
- [5] J. Sanghera, D. Gibson, *Chalcogenide Glasses* 113 (2014).
- [6] A.M. Loireau-Lozac'h, M. Guittard, J. Flahaut, *Mater. Res. Bull.* 11 (12), 1489 (1976).
- [7] A.M. Loireau Lozac'h, M. Guittard, J. Flahaut, *Mater. Res. Bull.* 12 (9), 881 (1977).
- [8] M. Julien-Pouzol, S. Jaulmes et C. Dagrone, *Acta Cryst.* 38, 1566 (1982).
- [9] I. Abdulhalim, C. N. Pannell, R. S. Deol, D. W. Hewak, G. Wylangowski, D. N. Payne, *J. Non-Cryst. Sol.* 164-166 (2), 1251 (1993).
- [10] J. Wang, D. Hewak, W.S. Brocklesby, D.N. Payne, 10th International Non-oxide Glass Conference (United States, 1996), p. 8.
- [11] F. Urbach, *Phys. Rev.* 92 (5), 1324 (1953).
- [12] У Пирсон, *Кристаллохимия и физика металлов и сплавов* (Мир, Москва, 1977).
- [13] X.F. Wang, S.X. Gu, J.G. Yu, X.J. Zhao, H.Z. Tao, *Solid State Commun.* 130 (7), 459 (2004).

V.V. Halyan<sup>1</sup>, A.H. Kevshyn<sup>1</sup>, I.A. Ivashchenko<sup>2</sup>, I.D. Olekseuk<sup>2</sup>,  
I.V. Danyliuk<sup>3</sup>, G.P. Shavarova<sup>1</sup>

## Optical Absorption of Chalcogenide Glass Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-La<sub>2</sub>S<sub>3</sub> Doped with Erbium

*1Department of Experimental physics and technologies information measuring of Lesya Ukrainka Eastern European, 13 prospect Voli, 43009 Lutsk, Ukraine, e-mail: halyanv@ukr.net*

*2Department of Inorganic and Physical Chemistry of Lesya Ukrainka Eastern European, 13 prospect Voli, 43009 Lutsk, Ukraine, e-mail: inna.ivashchenko05@gmail.com*

*3Department of Ecology and Environmental Protection of Lesya Ukrainka Eastern European, 13 prospect Voli, 43009 Lutsk, Ukraine, e-mail: prominchik@gmail.com*

The glasses of the La<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-Er<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub> system were synthesized from the melted samples which were quenched in to the cold 25-% solution of NaCl. Their optical absorption spectra were studied in the range of 1.2-2.9 eV at 80 K. For doped erbium glasses, there are narrow absorption bands with maxima at 2.53, 2.35, 2.27, 1.88, 1.54, 1.26 eV. With increasing of the content of La<sub>2</sub>S<sub>3</sub> (30-40 mol. %) the bandgap width decreases (E<sub>g</sub> = 2.83 - 2.73 eV) and the Urbach parameter increases (ΔE = 151-238 meV). These changes are determined by the structural disorder in the glasses.

**Keywords:** glassy alloys, optical absorption, Urbach's rule.