

02

Оптические свойства халькогенидных стекол системы Ga—Ge—Sb—Se, легированных ионами тербия и диспрозия, вблизи края полосы фундаментального поглощения

© Ю.С. Кузюткина¹, Н.Д. Паршина¹, Е.А. Романова¹, В.И. Кочубей¹, М.В. Суханов², Л.А. Кеткова², В.С. Ширяев²

¹ Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского, 410012 Саратов, Россия

² Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Девярых РАН, 603951 Нижний Новгород, Россия

e-mail: nkuzyutkina_y@mail.ru, fiz@sgu.ru, shiryaev@ihps-nnov.ru

Поступила в редакцию 05.09.2022 г.

В окончательной редакции 07.10.2022 г.

Принята к публикации 30.12.2022 г.

Измерен оптический отклик халькогенидных стекол состава $\text{Ga}_5\text{Ge}_{20}\text{Sb}_{10}\text{Se}_{65}$, легированных ионами редкоземельных элементов Tb^{3+} или Dy^{3+} , в области длин волн $0.7\text{--}1.5\ \mu\text{m}$ методом инфракрасной (ИК) спектроскопии. Рассчитаны параметры, характеризующие край полосы фундаментального поглощения стекол: оптическая ширина запрещенной зоны, параметры области Урбаха и области слабого поглощения. Установлено, что легирование в малых концентрациях (до 0.3 wt%) не влияет на оптические свойства стекол в области Урбаха и ширину запрещенной зоны, но в области слабого поглощения оптический отклик стекол зависит от концентрации активатора. Кристаллизация стекол, полученных методом прямого плавления, также зависит от концентрации активатора. В стеклах, легированных ионами Dy^{3+} , полосы поглощения иона находятся в области слабого поглощения стекла, что делает возможным передачу энергии между ионами и связанными состояниями носителей заряда в запрещенной зоне.

Ключевые слова: редкоземельные элементы, халькогенидные стекла, ширина запрещенной зоны, область Урбаха, область слабого поглощения, связанные состояния.

DOI: 10.21883/OS.2023.01.54532.4083-22

1. Введение

Халькогенидные стекла (ХС) — это стеклообразные полупроводники [1], в состав которых входит один или несколько халькогенов (Se, S, Te), мышьяк (As), германий (Ge), галлий (Ga), сурьма (Sb) и другие элементы. Халькогенидные стекла отличаются низкими оптическими потерями в диапазоне длин волн от 0.5 до $20\ \mu\text{m}$ в зависимости от состава стекла. Редкоземельные элементы (РЗЭ) — элементы побочной подгруппы III группы периодической таблицы химических элементов Д.И. Менделеева с атомными номерами 21, 39, 57, 58–71: скандий, иттрий, лантан и 14 лантаноидов. Тербий (Tb) и диспрозий (Dy) — лантаноиды с атомными номерами 65 и 66. Оптические волокна из ХС, легированных ионами РЗЭ, используются в разработках инфракрасных (ИК) лазеров и усилителей, а также широкополосных источников излучения [2,3]. В объемных образцах ХС, легированных ионами Tb^{3+} , Pr^{3+} и Ce^{3+} [4], и в халькогенидных световодах, легированных Tb^{3+} [5,6], продемонстрирована лазерная генерация в области длин волн $5\text{--}5.5\ \mu\text{m}$. На основе халькогенидного световода, легированного Pr^{3+} , создан люминесцентный источник на длинах волн $4.0\text{--}5.5\ \mu\text{m}$,

который прошел успешное тестирование в волоконно-оптической сенсорной системе [7].

При обширных исследованиях люминесценции ионов РЗЭ в различных матрицах ХС в среднем ИК диапазоне до настоящего времени недостаточно изучено влияние активатора на оптические свойства легированных ХС вблизи края полосы фундаментального поглощения (ПФП). Для ХС это область от 0.8 до $2\ \mu\text{m}$ в ближнем ИК диапазоне. В этой же области лежат полосы поглощения ионов РЗЭ, которые обычно используются для возбуждения люминесценции доступными лазерными источниками. Хорошо известно, что характерные времена жизни энергетических уровней и частоты переходов ионов РЗЭ имеют разные значения в ХС разного состава [8]. При исследовании формы края ПФП легированных стекол с разной концентрацией ионов РЗЭ можно определить параметры, характеризующие электронные свойства стекол — оптическую ширину запрещенной зоны, параметр области Урбаха и параметр области слабого поглощения. Эти области, в которых коэффициент поглощения экспоненциально падает при уменьшении энергии фотона, возникают вследствие поглощения излучения с участием связанных состояний внутри запрещенной зоны ХС. Связанные состояния носителей заряда соответствуют структурным

Таблица 1. Содержание РЗЭ в стеклах по результатам АЭС-ИСП

РЗЭ	Измеренное содержание РЗЭ, wt%	Отклонение от взвешенного количества, %	Номинальная массовая концентрация C , wt%
Tb	< 0.00001	0	0
	0.112 ± 0.002	13	0.1
	0.226 ± 0.005	12	0.2
	0.331 ± 0.007	11	0.3
Dy	< 0.0001	0	0
	0.108 ± 0.002	11	0.1
	0.211 ± 0.004	2	0.2
	0.310 ± 0.007	2	0.3

особенностям в молекулярной сетке ХС: это гомополярные и оборванные связи, а также неподеленные пары p -электронов на внешней оболочке атомов халькогенов [1,9].

Если частоты переходов внутри запрещенной зоны и частоты переходов в ионах РЗЭ совпадают, то при поглощении излучения в области Урбаха или в области слабого поглощения возможна безызлучательная передача энергии между ионами РЗЭ и связанными состояниями в запрещенной зоне ХС [10,11]. Изучение параметров, характеризующих край ПФП легированных ХС, позволит выяснить, возможен ли обмен энергией между связанными состояниями и ионами РЗЭ, а также установить, зависят ли переходы типа зона-зона и переходы внутри запрещенной зоны стекла от концентрации иона. Такие исследования важны для оптимизации накачки и увеличения квантового выхода люминесценции.

В настоящей работе проведены исследования формы края ПФП для ХС состава $Ga_5Ge_{20}Sb_{10}Se_{65}$, легированных ионами Tb^{3+} и Dy^{3+} (содержание ионов от 0 до 0.3 wt%). Стекла были получены методом прямого плавления особо чистых веществ: Ga, Ge, Sb — 6N, Se — 5N, Tb и Dy — 3N [12,13]. Загрузка компонентов стекла осуществлялась на воздухе и без дополнительной очистки. Шихту плавляли в вакуумированных кварцевых ампулах при давлении 10^{-3} Pa и температуре $850^\circ C$ в течение 5 h в качающейся печи. Закалку осуществляли на воздухе. Для снятия механических напряжений образцы отжигали при температуре $T_g + 30^\circ C$ (T_g — температура стеклования) в течение 30 min. Таким образом, были получены две серии стекол состава $Ga_5Ge_{20}Sb_{10}Se_{65}$, легированных номинально 0, 0.1, 0.2, 0.3 wt% ионами Tb и Dy, в виде цилиндрических стержней массой 15–40 г, диаметром 9–12 mm и длиной 50–80 mm.

Содержание РЗЭ в полученных стеклах определяли методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (АЭС-ИСП) [14]. Анализ про-

водили на спектрометре-полихроматоре iCAP 6300Duo (ThermoScientific, USA). Для этого использовали образцы стекла массой 100–150 mg из центральной части цилиндрических стержней. Содержание тербия и диспрозия в синтезированных стеклах, определенное методом АЭС-ИСП, несколько отличается от заданного значения (табл. 1). Это обусловлено большой погрешностью (4–30 mg) взвешивания малых навесок РЗЭ.

Образцы стекла, с которыми проводились измерения спектров пропускания в среднем ИК диапазоне на ИК фурье-спектрометре Tensor 27, были нарезаны в виде стержней длиной ~ 20 mm. Для измерений вблизи края ПФП с поглощением более 10 cm^{-1} из стеклянных стержней были изготовлены отполированные с обеих сторон диски толщиной 1 mm с плоскопараллельными сторонами. Измерения спектров проводились на спектрометре PerkinElmerLambda 950 в области длин волн $0.5\text{--}1.5\ \mu\text{m}$ в режиме измерения направленного пропускания и направленного отражения (без интегрирующей сферы). Микрооднородность стекол (присутствие кристаллов и гетерофазных включений микронного размера) определяли методом оптической микроскопии. Измерения проводили на микроскопе Axio Imager. M2m с монохромной фотокамерой, чувствительной в видимом и ближнем ИК диапазонах, в режимах пропускания и отражения.

Для определения параметров края ПФП исследуемых стекол использовалась методика, изложенная в [15]. Для каждого образца с заданной концентрацией иона РЗЭ рассчитывались спектральные зависимости коэффициента поглощения и показателя преломления в области длин волн $\lambda = 0.5\text{--}1.5\ \mu\text{m}$ и определялись: оптическая ширина запрещенной зоны (E_g), параметр области Урбаха (E_U) и параметр области слабого поглощения (E_W).

2. Результаты измерений

На рис. 1, *a, b* показаны спектры пропускания $T(\lambda)$, измеренные для нелегированных образцов состава $Ga_5Ge_{20}Sb_{10}Se_{65}$ и для образцов того же состава, легированных ионами Tb^{3+} и Dy^{3+} с $C = 0.3\text{ wt}\%$. Видно, что полосы поглощения легированных образцов соответствуют длинам волн переходов между энергетическими уровнями тербия или диспрозия (рис. 1, *c, d*). Интенсивности полос поглощения этих переходов различны в соответствии с различными поперечными сечениями поглощения иона РЗЭ [16]. Наблюдаемая полоса поглощения в области $\lambda = 4.5\text{--}4.6\ \mu\text{m}$ в спектрах как легированных, так и нелегированных стекол возникает из-за наличия связи Se–H, обусловленной присутствием примесного водорода [17].

Оптическая накачка стекол, легированных Tb^{3+} , обычно производится в полосе поглощения с $\lambda = 2\ \mu\text{m}$, а инфракрасная люминесценция возникает с уровней 7F_4 и 7F_5 на длинах волн 3 и $5.1\ \mu\text{m}$. Для стекол, легированных Dy^{3+} , накачка обычно производится в ближнем ИК

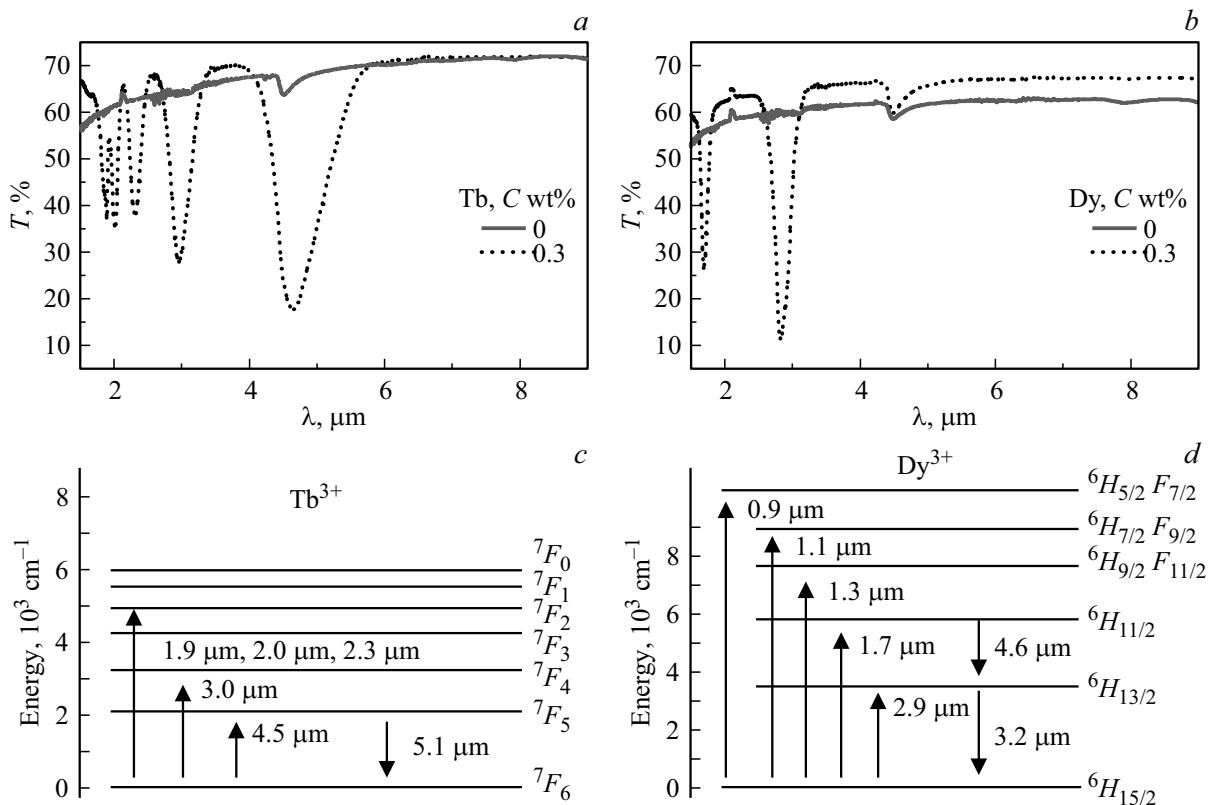


Рис. 1. Измеренные спектры пропускания образцов нелегированных стекол состава Ga₅Ge₂₀Sb₁₀Se₆₅ и образцов того же состава, легированных ионами Tb³⁺ (a) и Dy³⁺ (b). Энергетические уровни и длины волн переходов ионов Tb³⁺ (c) и Dy³⁺ (d).

диапазоне в полосах поглощения с $\lambda \approx 0.8$ [18], 0.9, 1.1 и 1.3 μm [19], а люминесценция наблюдается на длинах волн 3.2 и 4.6 μm . В ХС, легированных Tb³⁺ и Dy³⁺, имеются и другие излучательные переходы на больших длинах волн в среднем ИК [8], которые не показаны на рис. 1, c, d.

Измеренные вблизи края ПФП спектры пропускания $T(\lambda)$ и отражения $R(\lambda)$ образцов стекол состава Ga₅Ge₂₀Sb₁₀Se₆₅, а также образцов того же состава, легированных Tb³⁺ и Dy³⁺ с $C = 0.1, 0.2$ и 0.3 wt%, показаны на рис. 2. Шумы в области длин волн 0.8–0.9 μm связаны с режимом работы спектрофотометра (переключение решеток в спектрофотометре, а также смена источника и приемника излучения). В спектрах $T(\lambda)$ образцов, легированных Tb³⁺, полосы поглощения в рассматриваемой спектральной области отсутствуют. В спектрах $T(\lambda)$ образцов с Dy³⁺ видны характерные полосы поглощения с минимумами на длинах волн 0.9, 1.1 и 1.3 μm , соответствующим поглощательным переходам иона соответственно: ${}^6H_{15/2} \rightarrow {}^6H_{5/2} + {}^6F_{7/2}$, ${}^6H_{15/2} \rightarrow {}^6H_{7/2} + {}^6F_{9/2}$, ${}^6H_{15/2} \rightarrow {}^6H_{9/2} + {}^6F_{11/2}$ [20].

Из графиков на рис. 2 видно, что на заданной длине волны в образцах с Tb³⁺ пропускание и отражение растут с ростом концентрации C . В образцах с Dy³⁺ пропускание ожидаемо падает в полосах поглощения при увеличении C . Между полосами поглощения у

нелегированных образцов пропускание меньше, чем у легированных, как и в спектрах, показанных на рис. 1.

Для объяснения выявленных особенностей в измеренных спектрах образцов с разной концентрацией ионов РЗЭ были проведены исследования микроструктуры стекол. На рис. 3 показаны микроскопические изображения образцов, полученные в ближнем ИК диапазоне. На рисунке хорошо видны, как установлено в [13], кристаллы GeSe₂, причем в нелегированных образцах содержание таких включений заметно больше, чем в легированных. В нелегированных образцах из серии с тербием диаметр наблюдаемых кристаллов составляет 3–55 μm , а из серии с диспрозием — 2–36 μm (рис. 3, a, b). Соответственно число включений равно $8 \cdot 10^4$ и $9 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-3}$. Потери на рассеяние в диапазоне длин волн 1–7 μm , определенные по методике, изложенной в [21], составили 160 и 40 dB/m. В образце, легированном ионами Tb³⁺ с $C = 0.3$ wt%, диаметр кристаллических включений также находится в диапазоне 3–55 μm , но число включений $3 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-3}$ значительно ниже, чем в нелегированном образце. Потери на рассеяние составляют 40 dB/m. В образце с Dy³⁺ при $C = 0.3$ wt% диаметр включений в диапазоне 3–16 μm меньше, чем в нелегированном, как и число включений $4 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-3}$. Потери на рассеяние составляют 15 dB/m.

Таким образом, согласно рис. 3, в результате легирования стекол состава Ga₅Ge₂₀Sb₁₀Se₆₅ ионами РЗЭ в кон-

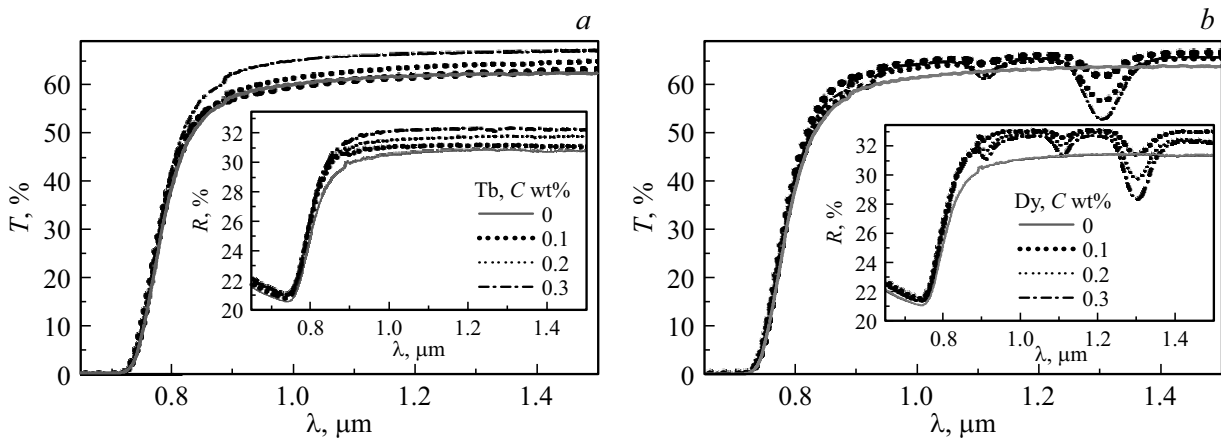


Рис. 2. Измеренные спектры пропускания и отражения (вставки) образцов нелегированных стекол состава $Ga_5Ge_{20}Sb_{10}Se_{65}$ и образцов того же состава, легированных ионами Tb^{3+} (a) и Dy^{3+} (b).

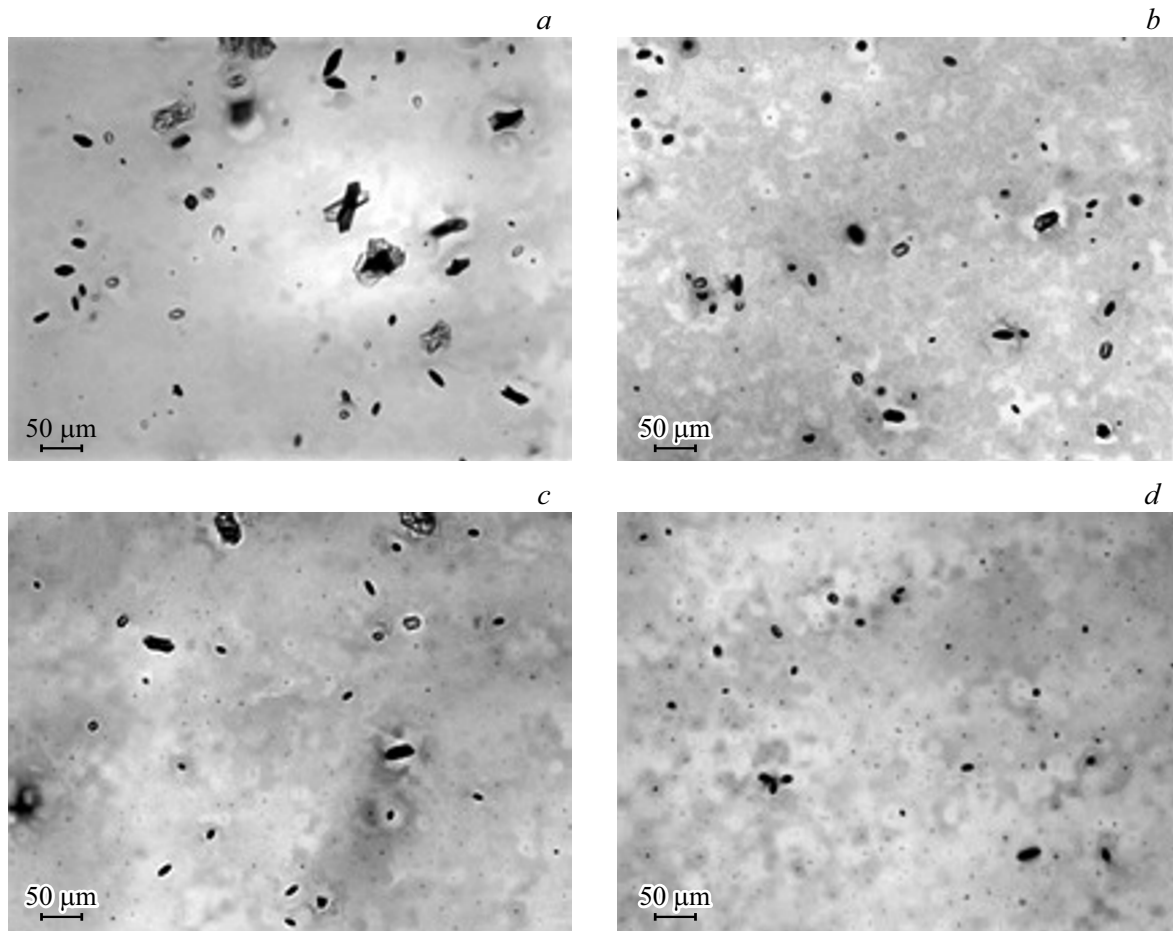


Рис. 3. Изображения образцов, полученные в ближнем ИК диапазоне, для нелегированных стекол состава $Ga_5Ge_{20}Sb_{10}Se_{65}$ (a, b) и легированных Tb^{3+} (c) и Dy^{3+} (d), $C = 0.3$ wt%.

центрации $C = 0.3$ wt% число кристаллических включений уменьшилось по сравнению с нелегированным стеклом. Поскольку измерения на спектрофотометре в ближнем ИК диапазоне проводились без интегрирующей сферы, значения T и R образцов с разной concentra-

цией ионов РЗЭ определяются не только отражением и поглощением излучения в образцах стекол, но и рассеянием излучения на кристаллических включениях. Вклад рассеяния меньше в образцах с меньшим числом кристаллических включений, т.е. с большей concentra-

цией ионов РЗЭ. По той же причине в стеклах с Dy³⁺ между полосами поглощения иона рассеяние меньше у легированных образцов.

3. Определение параметров края ПФП

3.1. Методика обработки результатов измерений

Согласно методике, изложенной в [15], для расчета T и R с учетом многократных отражений от поверхности образца толщиной d была использована двумерная модель плоской световой волны, падающей на плоскопараллельную стеклянную пластину. В результате решения системы уравнений для T и R можно получить выражение для коэффициента ослабления:

$$\alpha = -\frac{1}{d} \ln \left(\frac{T^2 - (1 - R)^2 + \sqrt{4T^2 + ((1 - R)^2 - T^2)^2}}{2T} \right), \quad (1)$$

где $\alpha = \alpha^a + \alpha^s$, α^a — коэффициент поглощения, α^s — коэффициент рассеяния.

Поскольку в спектрофотометре при измерении отражения неполяризованное излучение падает на образец под малым углом $\varphi = 8^\circ$, для расчета показателя преломления n была использована формула Френеля для волны s -поляризации (при малых углах коэффициент отражения практически не зависит от поляризации излучения) и получено выражение

$$n = \sqrt{\cos^2 \varphi \left(\frac{1 + \sqrt{R_{12}}}{1 - \sqrt{R_{12}}} \right)^2 + \sin^2 \varphi}. \quad (2)$$

Здесь R_{12} — отражение от одной грани пластины, определяется как

$$R_{12} = \frac{0.5}{2 - R} \left(T^2 + 1 + 2R - R^2 - \sqrt{4(R - 2)R + (1 + 2R - R^2 + T^2)^2} \right). \quad (3)$$

Полученные выражения позволяют рассчитать спектральные зависимости коэффициента поглощения и показателя преломления по значениям T и R , полученным в измеренных спектрах.

Оптические свойства ХС вблизи края ПФП определяются особенностями строения энергетических зон. Как и во всех некристаллических полупроводниках, внутри запрещенной зоны ХС имеются связанные состояния носителей заряда вследствие отсутствия дальнего порядка в молекулярной решетке и наличия дефектов (гомополярных связей, оборванных связей) и примесей. Поэтому зависимость коэффициента поглощения ХС от энергии фотона $h\nu$ (h — постоянная Планка, ν — частота излучения) вблизи края ПФП (рис. 4) имеет область экспоненциального спада — область Урбаха.

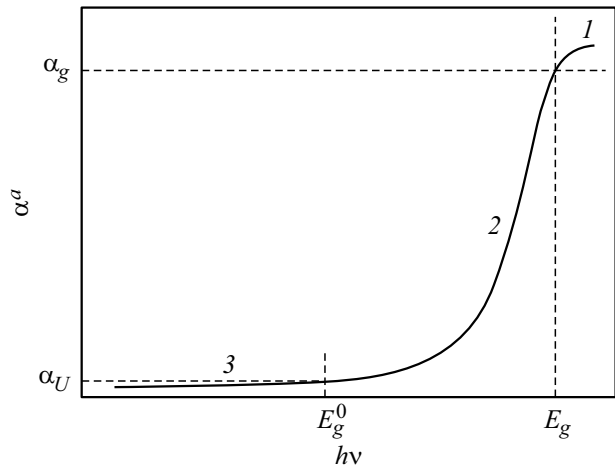


Рис. 4. Край ПФП ХС: 1 — область Тауца; 2 — область Урбаха; 3 — область слабого поглощения.

Спецификой ХС является область слабого поглощения [1,9].

В области $h\nu > E_g$ (область Тауца) спектр поглощения описывается параболической зависимостью:

$$\alpha^a = \frac{B(h\nu - E_g)^2}{h\nu}, \quad (4)$$

где B — коэффициент пропорциональности.

В области $E_g^0 < h\nu < E_g$ (область Урбаха) спектр поглощения описывается экспоненциальной функцией:

$$\alpha^a = \alpha_g \exp\left(\frac{h\nu - E_g}{E_U}\right), \quad (5)$$

где E_U — параметр области Урбаха, E_g^0 — энергия фотона на границе области Урбаха и области слабого поглощения, $\alpha_g = \alpha^a(h\nu = E_g)$, а E_g фактически соответствует высокочастотному краю области Урбаха,

В отличие от других некристаллических полупроводников, у ХС при $h\nu < E_g^0$ имеется третья область — область слабого поглощения. Спектр поглощения здесь также может быть приближенно описан экспоненциальной функцией:

$$\alpha = \alpha_U \exp\left(\frac{h\nu - E_g^0}{E_W}\right), \quad (6)$$

где E_W — параметр области слабого поглощения, $\alpha_U = \alpha^a(h\nu = E_g^0)$. Обычно $\alpha_U \approx 1 \text{ cm}^{-1}$.

Ширину запрещенной зоны ХС можно определить, построив график зависимости $\ln(\alpha^a) = f(h\nu)$ [15]. Линейные участки на этом графике соответствуют области Урбаха и области слабого поглощения, а по наклону этих прямых можно найти параметры E_U и E_W . По высокочастотному краю $\alpha^a = \alpha_g$ линейного участка в области Урбаха можно определить величину E_g . Поскольку в области ПФП $\alpha_g \approx 10^3 - 10^4 \text{ cm}^{-1}$, точное значение E_g

обычно получают из измерений оптических характеристик субмикронных пленок. Для образцов большей толщины измеряемые значения α^a значительно меньше. Так, для образцов ХС толщиной 1–2 мм не удается получить значения $\alpha^a > 10^2 \text{ cm}^{-1}$ [15]. Метод Тауца [22], который часто используется для определения ширины запрещенной зоны, дает точные значения E_g только для монокристаллических полупроводников, имеющих резкий край ПФП. Для ХС этот метод не позволяет получить достаточно точный результат, и поэтому величина E_g определяется по заданному уровню поглощения. Вначале находится приближенная величина E'_g по некоторому измеренному значению α'_g , а затем пересчитывается для заданного значения α_g по формуле

$$E_g = E'_g + E_U \ln(\alpha_g / \alpha'_g). \quad (7)$$

Параметры E_U и E_W определяются по наклону прямых участков зависимости $\ln(\alpha^a) = f(h\nu)$ соответственно в области Урбаха и в области слабого поглощения.

3.2. Оптические свойства стекол вблизи края ПФП

На рис. 5 представлены зависимости коэффициента ослабления от энергии фотона E , рассчитанные по формуле (1) для всех исследуемых образцов. Из-за ограниченной чувствительности фотодетектора при измерении спектров не удалось получить значения $\alpha > 100 \text{ cm}^{-1}$. Отметим, что в рассматриваемой спектральной области величина α^a в образцах с Tb^{3+} определяется только поглощением стекла (рис. 5, *a, b*), а в образцах с Dy^{3+} — поглощением как стекла, так и ионов диспрозия (рис. 5, *c, d*).

На рис. 5, *a, d* видно, что как в области Урбаха ($E > 1.4 \text{ eV}$), так и в области слабого поглощения ($E < 1.4 \text{ eV}$) при заданной энергии фотона коэффициент ослабления больше у нелегированного стекла, чем у легированных стекол (для стекол с Dy^{3+} имеются в виду области вне полос поглощения иона), причем в образцах с Tb^{3+} при заданной энергии фотона коэффициент ослабления уменьшается с ростом концентрации C . В образцах, легированных Dy^{3+} , совместное поглощение стекла и иона в области слабого поглощения приводит к более сложной зависимости $\alpha(C)$ вне полос поглощения. В полосах поглощения иона α ожидаемо растет с его концентрацией.

Приведенные выше в описании к рис. 3 оценки потерь на рассеяние позволяют определить величину α^s и, таким образом, установить вклад поглощения в значения коэффициента ослабления на рис. 5. Так, для нелегированных образцов из серии с Tb^{3+} $\alpha^s = 0.37 \text{ cm}^{-1}$, а для нелегированных образцов из серии с Dy^{3+} $\alpha^s = 0.1 \text{ cm}^{-1}$. В образце, легированном ионами Tb^{3+} с $C = 0.3 \text{ wt\%}$, $\alpha^s = 0.1 \text{ cm}^{-1}$, а в образце с ионами Dy^{3+} той же концентрации $\alpha^s = 0.03 \text{ cm}^{-1}$. Тогда на

Таблица 2. Параметры края ПФП стекло

Концентрация активатора	$E_g, \text{ eV}$ ($\alpha_g = 10^3 \text{ cm}^{-1}$)	$E_U, \text{ eV}$	$E_W, \text{ eV}$
0 wt% Tb^{3+}	1.92	0.069	0.72
0.1 wt% Tb^{3+}	1.91	0.066	0.69
0.2 wt% Tb^{3+}	1.91	0.067	0.48
0.3 wt% Tb^{3+}	1.91	0.066	0.26
0 wt% Dy^{3+}	1.92	0.067	0.84
0.1 wt% Dy^{3+}	1.90	0.065	0.20
0.2 wt% Dy^{3+}	1.91	0.067	0.35
0.3 wt% Dy^{3+}	1.90	0.065	0.33

длине волны $1 \mu\text{m}$ для образцов из серии с Tb^{3+} получаем $\alpha^a = 0.41 \text{ cm}^{-1}$ (нелегированный) и $\alpha^a = 0.03 \text{ cm}^{-1}$ (легированный с $C = 0.3 \text{ wt\%}$), а для образцов из серии с Dy^{3+} на длине волны $1.05 \mu\text{m}$ между полосами поглощения иона $\alpha^a = 0.70 \text{ cm}^{-1}$ (нелегированный) и $\alpha^a = 0.16 \text{ cm}^{-1}$ (легированный с $C = 0.3 \text{ wt\%}$). Полученные значения α^a позволяют сделать вывод, что поглощение выше у нелегированных образцов.

На рис. 6 представлены спектральные зависимости линейного показателя преломления исследуемых образцов стекла вблизи края ПФП, рассчитанные по формулам (2) и (3). На краю ПФП у всех образцов показатель преломления уменьшается с длиной волны, что соответствует нормальной дисперсии стекла, но у образцов с Dy^{3+} имеются области аномальной дисперсии (на рис. 5, *b* эти области выделены прямоугольниками), которые соответствуют полосам поглощения иона при $\lambda \approx 0.9, 1.1, 1.3 \mu\text{m}$.

Показатель преломления образцов с Tb^{3+} в области Урбаха ($\lambda < 0.8 \mu\text{m}$) растет с концентрацией иона, а в области слабого поглощения явной зависимости от C не выявлено. У образцов с Dy^{3+} в области Урбаха показатель преломления нелегированного образца меньше, чем у легированных, но явной зависимости от C не выявлено как в области Урбаха, так и в области слабого поглощения.

Рассчитанное по формуле Мосса [23] значение линейного показателя преломления в низкочастотном пределе ($\nu \rightarrow 0$) для среднего значения $E_g = 1.91 \text{ eV}$ (табл. 2) составляет $n_0 = 2.55$, что хорошо согласуется с представленными на рис. 6 значениями n при больших λ и с литературными данными [24].

3.3. Определение параметров, характеризующих край ПФП

Зависимость функции $\ln \alpha$ от энергии фотона (рис. 7) позволяет выделить область Урбаха и область слабого

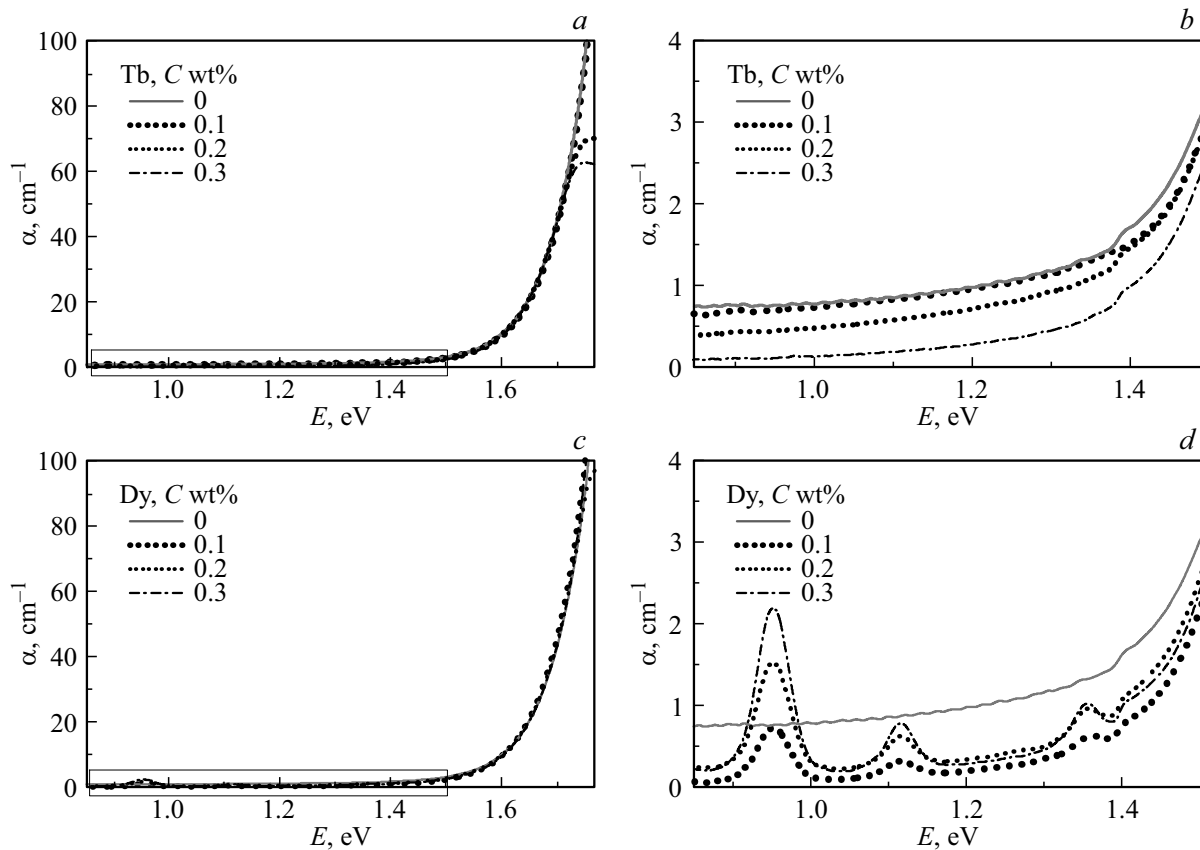


Рис. 5. Коэффициент ослабления в зависимости от энергии фотона, рассчитанный для образцов нелегированных стекол состава $\text{Ga}_5\text{Ge}_{20}\text{Sb}_{10}\text{Se}_{65}$ (сплошные линии) и легированных Tb^{3+} (a) и Dy^{3+} (c). На рисунках (b) и (d) показаны области, выделенные прямоугольниками на рисунках (a) и (c).

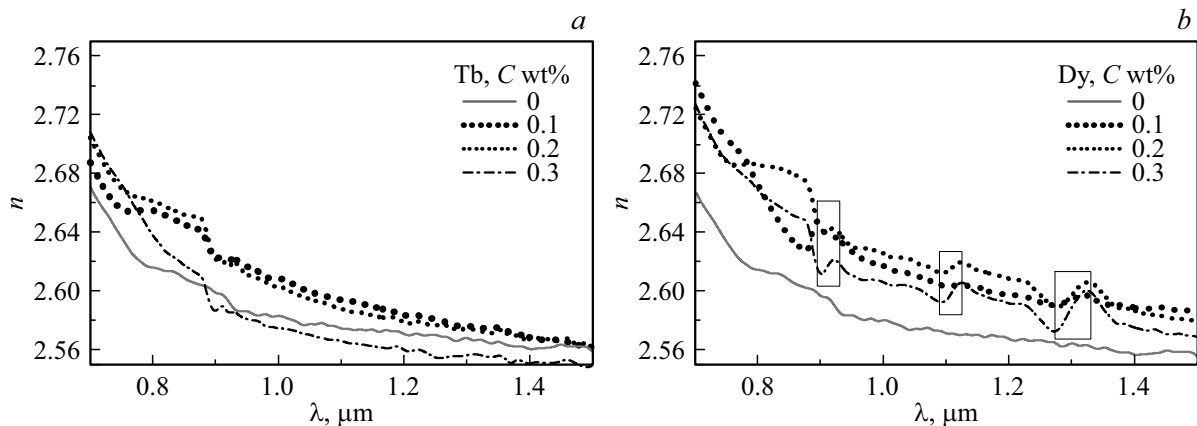


Рис. 6. Спектральные зависимости линейного показателя преломления, рассчитанные для образцов нелегированных стекол состава $\text{Ga}_5\text{Ge}_{20}\text{Sb}_{10}\text{Se}_{65}$ (сплошные линии) и легированных Tb^{3+} (a) и Dy^{3+} (b).

поглощения для каждого образца. Видно, что для образцов с Tb^{3+} эти области хорошо аппроксимируются линейными функциями, по наклону которых можно определить параметры E_U и E_W . У образцов с Dy^{3+} в области слабого поглощения находятся полосы поглощения иона. В этом случае аппроксимирующая линейная функция строится по участкам зависимости вне полос

поглощения. Рассчитанные значения E_U и E_W представлены в табл. 2.

Отметим, что в области Урбаха вследствие сильного поглощения вклад рассеяния незначителен. Поэтому значения E_g можно определить по формуле (7) по уровню поглощения $\alpha_g = 10^3 \text{ cm}^{-1}$. Для стекол, легированных Dy^{3+} , значение E_g' определялось по уровню

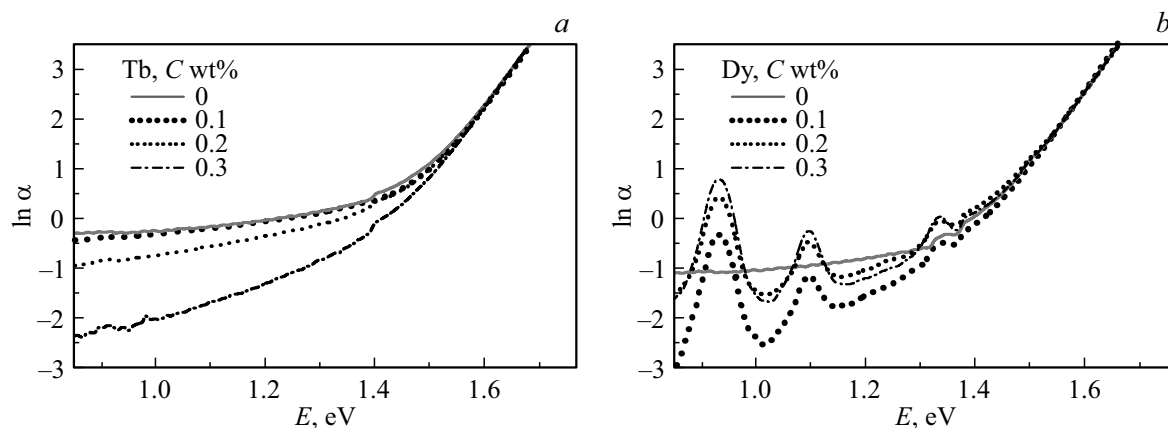


Рис. 7. Логарифм коэффициента ослабления в зависимости от энергии фотона, рассчитанный для образцов нелегированных халькогенидных стекол состава $\text{Ga}_5\text{Ge}_{20}\text{Sb}_{10}\text{Se}_{65}$ (сплошные линии) и легированных Tb^{3+} (a) и Dy^{3+} (b).

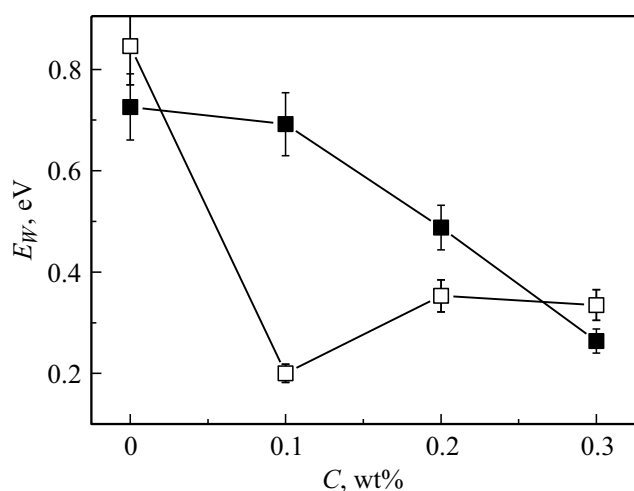


Рис. 8. Параметр E_W в зависимости от концентрации иона для образцов стекол состава $\text{Ga}_5\text{Ge}_{20}\text{Sb}_{10}\text{Se}_{65}$, легированных Tb^{3+} (■) и Dy^{3+} (□).

$\alpha'_g = 70 \text{ cm}^{-1}$, а для стекол, легированных Tb^{3+} , по уровню $\alpha'_g = 50 \text{ cm}^{-1}$.

Согласно результатам, представленным в табл. 2, значения E_U и E_g варьируют в пределах 1% при изменении концентрации ионов РЗЭ, что находится в пределах ошибки измерений спектров. Можно заключить, что эти параметры практически не меняются при легировании стекол данного состава с концентрацией ионов до 0.3 wt%. В области слабого поглощения коэффициент ослабления определяется вкладом как поглощения, так и рассеяния излучения в стекле. Значения параметра E_W отличаются более чем на 50% у нелегированных и легированных стекол (табл. 2, рис. 8), причем E_W больше у нелегированных образцов. У образцов с Tb^{3+} величина E_W уменьшается с ростом концентрации иона.

4. Обсуждение результатов

В результате проведенных исследований установлено, что легирование халькогенидного стекла состава $\text{Ga}_5\text{Ge}_{20}\text{Sb}_{10}\text{Se}_{65}$ ионами тербия и диспрозия с концентрацией $\leq 0.3 \text{ wt}\%$ практически не влияет на такие параметры края ПФП стекла как энергия Урбаха и оптическая ширина запрещенной зоны. Это означает, что присутствие в малых концентрациях ионов и кристаллических включений не влияет на переходы типа зона-зона, которые определяют величину E_g . Переходы носителей заряда с участием связанных состояний вблизи краев валентной зоны и зоны проводимости, которые определяют величину E_U , также происходят независимо от содержания кристаллов и активатора. Это связано с существенным различием величины $E_g \approx 1.9 \text{ eV}$, полученной для данного стекла, и энергии переходов ионов РЗЭ на длинах волн более $0.8 \mu\text{m}$ (рис. 1, c, d), не превышающей 1.55 eV. Между тем согласно полученным результатам, такие переходы приходится на область слабого поглощения стекла, где и выявлены основные различия оптических свойств при разной концентрации иона РЗЭ. В частности, установлено, что легирование стекла приводит к уменьшению параметра области слабого поглощения. Оценки вклада рассеяния в рассчитанные значения коэффициента ослабления, полученные по данным микроструктурного анализа, позволили заключить, что коэффициент поглощения больше в нелегированных образцах.

Поскольку область слабого поглощения соответствует переходам между связанными состояниями носителей заряда внутри запрещенной зоны, можно заключить, что распределение связанных состояний в запрещенной зоне зависит от концентрации активатора, что является следствием структурных изменений при легировании стекла. Как отмечается в [14], в стеклах системы Ga–Ge–Sb–Se атомы Ga и Se образуют тетраэдры GaSe_4 , причем связь Ga–Se ближе к ионной, чем другие

гетерополярные связи, такие как Ge–Se, Sb–Se, Ge–Sb. Следует также учесть некоторое количество гомополярных связей Ga–Ga. При легировании трехвалентные ионы РЗЭ группируются вблизи тетраэдров GaSe₄ и действуют фактически как компенсаторы заряда. Это может приводить к уменьшению плотности связанных состояний в запрещенной зоне и соответственно уменьшению коэффициента поглощения в области слабого поглощения стекла.

В отношении микроразмерных кристаллических включений можно предположить, что по сравнению со стеклообразным состоянием того же состава их электронные свойства проявляются в уменьшении вероятности переходов в области Урбаха, а ширина запрещенной зоны сравнима с E_g стекла. Присутствие таких кристаллов в матрице стекла приводит к рассеянию излучения, причем установлено, что концентрация кристаллов и соответственно рассеяние больше в нелегированном стекле рассматриваемого состава.

Одной из возможных причин наличия кристаллов в нелегированных халькогенидных стеклах является присутствие примеси кислорода в форме Ge–O, являющейся зародышем для роста кристаллов GeSe₂. Более электроположительные РЗЭ связывают кислород [13] и тормозят рост кристаллов.

Исследование двух систем легированных стекол позволило выявить различия оптического отклика вблизи ПФП в зависимости от того, имеют ли ионы РЗЭ полосы поглощения в этой области. Так, в области слабого поглощения стекол с Tb³⁺ коэффициент поглощения определяется только переходами между связанными состояниями внутри запрещенной зоны стекла, поскольку здесь нет полос поглощения иона. При накачке на длине волны 2 μm ионы тербия практически не взаимодействуют с матрицей стекла. Отметим, что именно в световодах из стекол с Tb³⁺ была впервые получена генерация лазерного излучения в среднем ИК диапазоне (на длинах волн 5.25 и 5.38 μm) [5,6]. У стекло с Dy³⁺ имеются полосы поглощения в области слабого поглощения стекла. Поэтому при накачке на длинах волн меньше 2 μm возможна передача энергии между ионами и связанными состояниями в запрещенной зоне. Можно предположить, что именно по этой причине в селенидных стеклах у ионов тербия время жизни люминесценции в среднем ИК диапазоне в разы выше, чем у ионов диспрозия [4].

5. Заключение

Установлено, что легирование халькогенидных стекол состава Ga₅Ge₂₀Sb₁₀Se₆₅ ионами тербия и диспрозия в малых концентрациях (до 0.3 wt%) практически не влияет на оптические свойства стекол в области Урбаха и ширину запрещенной зоны, но в области слабого поглощения оптический отклик стекол зависит от концентрации активатора. В частности, в этой области на

заданной длине волны коэффициент поглощения больше у нелегированного стекла (вне полос поглощения иона РЗЭ).

Показано, что в стеклах с диспрозием в области слабого поглощения оптический отклик формируется не только матрицей стекла, но и переходами между энергетическими уровнями ионов диспрозия. Возможная передача энергии между ионами и связанными состояниями в запрещенной зоне стекла может приводить к гашению люминесценции, что необходимо учитывать при разработке лазерных устройств на основе таких стекол.

Финансирование работы

Результаты получены при выполнении проекта 21-13-00194 Российского научного фонда.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] В.С. Минаев. *Стеклообразные полупроводниковые сплавы* (Металлургия, М., 1991).
- [2] H. Guo, J. Cui, C. Xu, Yantao Xu, G. Farrell. In: *Mid-Infrared Fluoride and Chalcogenide Glasses and Fibers. Progress in Optical Science and Photonics*. V. 18 (Springer, Singapore, 2022). DOI: 10.1007/978-981-16-7941-4_7
- [3] S.D. Jackson, R.K. Jain. *Opt. Express*, **28** (21), 30964–31019 (2020). DOI: 0.1364/OE.400003
- [4] M.F. Churbanov, B.I. Denker, B.I. Galagan, V.V. Koltashev, V.G. Plotnichenko, M.V. Sukhanov, S.E. Sverchkov, A.P. Velmuzhov. *J. Lumin.*, **245**, 118756 (2022). DOI: 10.1016/j.jlumin.2022.118756
- [5] V.S. Shiryaev, M.V. Sukhanov, A.P. Velmuzhov, E.V. Karaksina, T.V. Kotereva, G.E. Snopatin, B.I. Denker, B.I. Galagan, S.E. Sverchkov, V.V. Koltashev, V.G. Plotnichenko. *J. Non-Cryst. Solids*, **567**, 120939 (2021). DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2021.120939
- [6] B.I. Denker, B.I. Galagan, V.V. Koltashev, V.G. Plotnichenko, G.E. Snopatin, M.V. Sukhanov, S.E. Sverchkov, A.P. Velmuzhov. *Opt. Laser Technol.*, **154**, 108355 (2022). DOI: 10.1016/j.optlastec.2022.108355
- [7] A.P. Velmuzhov, M.V. Sukhanov, T.V. Kotereva, N.S. Zernova, V.S. Shiryaev, E.V. Karaksina, B.S. Stepanov, M.F. Churbanov. *J. Non-Cryst. Solids*, **517**, 70–75 (2019). DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2019.04.043
- [8] Virginie Nazabal, Jean-Luc Adam. *Opt. Mater.: X*, **15**, 100168 (2022). DOI: 10.1016/j.omx.2022.100168
- [9] A. Zakery, S.R. Elliot. *Optical nonlinearities in chalcogenide glasses and their applications* (Springer, Berlin, 2007).
- [10] S.G. Bishop, D.A. Turnbull, B.G. Aitken. *J. Non-Crystal. Solids*, **266–269**, 876–883 (2000). DOI: 10.1016/S0022-3093(99)00859-5
- [11] *MID-INFRARED FIBER PHOTONICS: Glass Materials, Fiber Fabrication and Processing, Laser and Nonlinear*

- Sources. Ed. by: S. Jackson, R. Vallee, M. Bernier (Woodhead Publishing, 2021).
- [12] V.S. Shiryaev, A.I. Filatov, E.V. Karaksina, A.V. Nezhdanov. *J. Sol. St. Chem.*, **303**, 122454 (2021). DOI: 10.1016/j.jssc.2021.122454
- [13] M.V. Sukhanov, A.P. Velmuzhov, P.A. Otopkova, L.A. Ketkova, I.I. Evdokimov, A.E. Kurganova, V.G. Plotnichenko, V.S. Shiryaev. *J. Non-Cryst. Solids*, **593**, 121793 (2022). DOI: 10.1016/j.jnoncrsol.2022.121793
- [14] I.I. Evdokimov, D.A. Fadeeva, A.E. Kurganova, V.S. Shiryaev, V.G. Pimenov, E.V. Karaksina. *J. Analyt. Chem.*, **7** (7), 869–877 (2020). DOI: 10.1134/S1061934820070060
- [15] Ю.С. Кузюткина, Е.А. Романова, В.И. Кочубей, В.С. Ширяев. *Опт. и спектр.*, **117** (1), 60–66 (2014).
- [16] L. Sojka, Z. Tang, H. Zhu, E. Beres-Pawlik, D. Furniss, A.B. Seddon, T.M. Benson, S. Sujecki. *Opt. Mater. Express*, **2** (11), 1632–1640 (2012). DOI: 10.1364/OME.2.001632
- [17] M.F. Churbanov, B.I. Denker, B.I. Galagan, V.V. Koltashev, V.G. Plotnichenko, M.V. Sukhanov, S.E. Sverchkov, A.P. Velmuzhov. *J. Luminesc.* **231**, 117809 (2021). DOI: 10.1016/j.jlumin.2020.117809
- [18] J. Ren, G. Yang, H. Zeng, X. Zhang, Y. Yang, G. Chen. *J. Am. Ceram. Soc.*, **89**, 2486–2491 (2006). DOI:10.1111/j.1551-2916.2006.01070.x
- [19] F. Starecki, G. Louvet, J. Ari, A. Braud, J.-L. Doualan, R. Chahal, I. Hafienne, C. Boussard-Plédel, V. Nazabal, P. Camy. *J. Luminesc.*, **218**, 116853 (2020). DOI: 10.1016/j.jlumin.2019.116853
- [20] F. Starecki, F. Charpentier, J.-L. Doualan, L. Quetel, K. Michel, R. Chahal, J. Troles, B. Bureau, A. Braud, P. Camy, V. Moizan, V. Nazabal. *Sens. Actuators B*, **207**, 518 (2015). DOI: 10.1016/j.snb.2014.10.011
- [21] L.A. Ketkova, A.P. Velmuzhov, M.V. Sukhanov, B.S. Stepanov. *J. Eur. Ceramic Soc.*, **41**, 7852–7861 (2021). DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2021.08.019
- [22] J. Tauc. *Amorphous and Liquid Semiconductors* (Plenum, London, 1974).
- [23] Т. Мосс, Г. Баррел, Б. Эллис. *Полупроводниковая оптоэлектроника* (1976).
- [24] F. Starecki, N. Abdellaoui, A. Braud, J.-L. Doualan, C. Boussard-Plédel, B. Bureau, P. Camy, V. Nazabal. *Opt. Lett.*, **43** (6), 1211–1214 (2018). DOI: 10.1364/OL.43.001211