

В.В. Галян<sup>1</sup>, А.Г. Кевшин<sup>1</sup>, І.А. Іващенко<sup>1</sup>, М.В. Шевчук<sup>2</sup>

## Вплив заміни S на Se на спектри оптичного поглинання склоподібних сплавів $Ag_{1,6}Ga_{1,6}Ge_{31,2}S_{61,6-x}Se_x$

<sup>1</sup>Східноєвропейський національний університет імені Лесі Українки, просп. Волі, 13, Луцьк, 43025, e-mail: [Kevshin\\_A@ukr.net](mailto:Kevshin_A@ukr.net)

<sup>2</sup>Луцький національний технічний, ВУЛ. Львівська, 75, Луцьк, 43018

Досліджено спектри оптичного поглинання склоподібних сплавів  $Ag_{1,6}Ga_{1,6}Ge_{31,2}S_{61,6-x}Se_x$  в спектральному інтервалі 400 - 1000 нм при температурах 80 та 300 К. Встановлено, що при збільшенні вмісту Se відбувається зменшення ширини енергетичної щілини стекел. У зразках при  $x = 13,1, 19,7, 26,2, 32,8, 45,9, 52,5$  при температурі 80 К зафіксовано фотолюмінесценцію з розмитим максимумом і напівшириною смуги випромінювання  $\Delta E \approx 0,26 - 0,30$  еВ, що є характерною для рекомбінаційної люмінесценції неупорядкованих систем. Особливості спектрів оптичного поглинання та фотолюмінесценції узгоджуються із моделлю Мотта і Девіса про локалізацію енергетичних станів в неупорядкованих системах.

**Ключові слова:** склоподібні сплави, оптичне поглинання, фотолюмінесценція.

Стаття постуила до редакції 12.04.2016; прийнята до друку 30.08.2016.

### Вступ

В останні роки активно досліджуються халькогенідні стекла, які перспективні для використання в області нелінійної оптики [1] та телекомунікаційних пристроїв [2]. Особливого поширення в оптоелектронній техніці набули напівпровідникові матеріали леговані рідкісноземельними металами (РЗМ), як ефективні джерела та конвертори люмінесцентного випромінювання. Першочергове значення в таких матеріалах має вплив дефектів та легуючих домішок на їх спектрально-оптичні характеристики. Дослідження спектрів оптичного поглинання в широкому концентраційному інтервалі зміни халькогенідного елемента дозволить визначити оптимальний склад склоутворюючої матриці, при якому відбувається максимальна ефективність випромінювання при введенні РЗМ.

Склоподібні сплави  $Ag_{1,6}Ga_{1,6}Ge_{31,2}S_{61,6-x}Se_x$  (де  $x = 0, 6,6, 13,1, 19,7, 26,2, 32,8, 39,4, 45,9, 52,5$ ) належать до обмінної системи  $AgGaSe_2 + GeS_2 \rightleftharpoons AgGaS_2 + GeSe_2$ , для якої встановлено область склоутворення, а також розраховані значення приведеної температури склування  $T_g$  та параметр Грубі  $K_G$  [3].

Із літературних джерел [4] відомо, що при

введенні металічної домішки до халькогенідних стекел на основі  $Ge(Ga)S_2$  ширина енергетичної щілини стекел змінюється в дуже обмеженому енергетичному інтервалі. Невеликі зміни оптичних параметрів обумовлені шириною області склоутворення при введенні модифікуючої металічної домішки. Такі обмеження не стосуються заміни халькогенідного елемента в склоподібному сплаві, що представлено в даній роботі, оскільки Se і S є добрим склоутворювачем.

### I. Синтез матеріалів та методика експерименту

Синтез сплавів проводився з елементарних компонентів, чистота яких (Ag, Ga, Ge, Se, S) становила не менше 99,99 мас%. Синтез проводився в полум'ї киснево-газового пальника для зв'язування елементарної сірки. Надалі ампули поміщали в шахтну піч і нагрівали із швидкістю 20 К/годину до максимальної температури 1273 К. При максимальній температурі зразки витримували протягом 10 годин. Гартування сплавів здійснювалось від 1273 К у 25% водному розчині хлориду натрію при кімнатній температурі [3].

Table 1

The width of the energy gap (at 300 K) glassy alloys  $Ag_{1,6}Ga_{1,6}Ge_{31,2}S_{61,6-x}Se_x$ 

x	0	6,6	13,1	19,7	26,2	32,8	39,4	45,9	52,5
$E_g$ , eV	2,86	2,71	2,56	2,47	2,37	2,25	2,21	2,14	2,05

Дослідження спектрів поглинання та фотолюмінесценції проводилось за допомогою монохроматора МДР-206, використовуючи кремнієвий та фотоприймач на основі PbS. Збудження люмінесценції здійснювалось лазером потужністю 150 мВт ( $\lambda_{\text{макс}} = 532$  нм). Приймання сигналу проводилось із тієї ж сторони відполірованої поверхні зразка, що і збудження. Для дослідження спектрів поглинання використовувались плоскопаралельні пластини товщиною 0,2 мм.

## II. Результати експерименту та обговорення

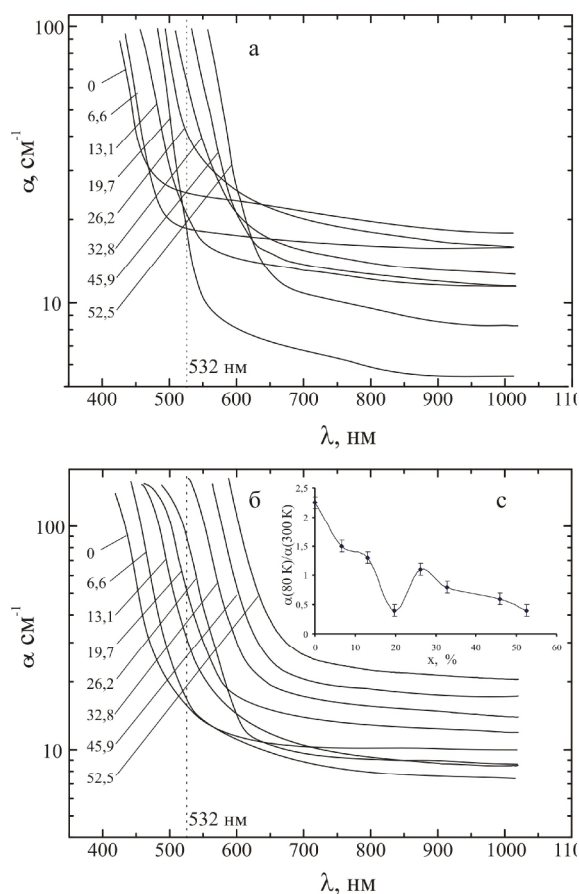
На відміну від робіт багатьох авторів [5, 6, 8] в яких досліджувалися фізико-хімічні властивості халькогенідних стекел в залежності від вмісту металевої компоненти (Ag), ми досліджували оптичні властивості одержаних нами стекел при незмінному процентному вмісту атомів Ag, Ga, Ge, але при заміні атомів S на Se в склоутворюючій матриці сплаву. Дослідження спектрів оптичного поглинання проводили в спектральному діапазоні 400 - 1000 нм при кімнатній та азотній температурах (рис. 1, а і б).

З рисунка видно, що при збільшенні вмісту атомів Se край фундаментального поглинання світла зміщується в низькоенергетичну ділянку спектра. В області прозорості (в низько енергетичній області) домішкових максимумів не виявлено.

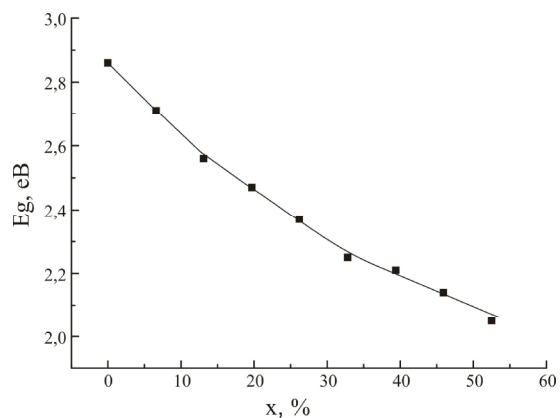
Як бачимо з рис. 1, а та б, в області власного поглинання, функціональні залежності  $\alpha(h\nu)$  є експоненційними, тобто описуються правилом Урбаха [7, 9]. При  $\alpha = 100 \text{ см}^{-1}$  на краю смуги власного поглинання за енергією квантів оцінено ширину енергетичної щілини стекел. Відповідні дані подано в табл. 1 і на рис. 2.

Згідно з даними таблиці видно, що при зменшенні вмісту S ( $S^{2-} = 0,182$  нм) та при еквівалентному збільшенні вмісту Se ( $Se^{2-} = 0,193$  нм) спостерігається поступове зменшення ширини енергетичної щілини. При цьому відбувається майже паралельний зсув експоненційних кривих КП в низькоенергетичну сторону (рис. 1). Згідно з цими даними, можна стверджувати, що заміщення атомів сірки на селен в склоутворюючій матриці сплаву відбувається без суттєвої зміни статичної і динамічної складових безпорядку. Крім того, зі збільшенням вмісту Se спостерігається зменшення прозорості (зростання  $\alpha$ ) вікна пропускання (в області домішкового поглинання) при високій температурі (рис. 1, б) і, навпаки, при низькій температурі (рис. 1, а, 1, с).

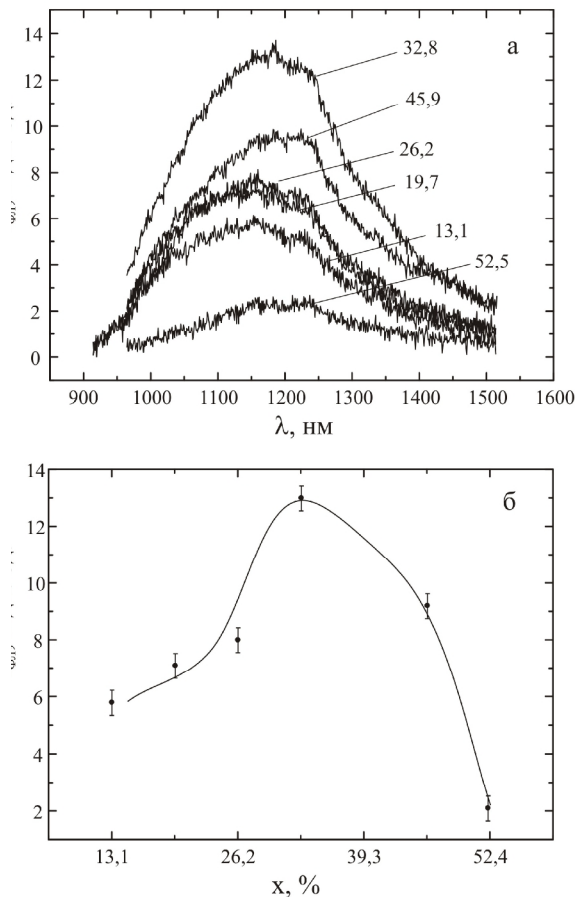
У всіх розглянутих вище склоподібних сплавах спостерігається помітне домішкове поглинання



**Fig. 1.** The optical absorption spectra of glassy alloys  $Ag_{1,6}Ga_{1,6}Ge_{31,2}S_{61,6-x}Se_x$  (figures show the value of x). a) at 80 K; b) at 300 K; c) the dependence of absorption coefficient ratio on the content of Se at low and high temperatures  $\alpha(80 \text{ K})/\alpha(300 \text{ K})$  in the impurity absorption ( $\lambda \approx 900$  nm).



**Fig. 2.** The dependence of the energy gap on the content of Se glassy alloys  $Ag_{1,6}Ga_{1,6}Ge_{31,2}S_{61,6-x}Se_x$ ,  $T = 300 \text{ K}$ .



**Fig. 3.** a) The luminescence spectra of glassy alloys  $Ag_{1.6}Ga_{1.6}Ge_{31.2}S_{61.6-x}Se_x$  b) Dependence of maximum intensity radiation ( $\lambda_m \approx 1180$  nm) on the content of Se, replacing S. The wavelength of excitation of 532 nm.  $T = 80$  K.

світла ( $8 \text{ cm}^{-1} \leq \alpha \leq 40 \text{ cm}^{-1}$ ), що обумовлене наявністю в енергетичній щільності неперервного розподілу щільності електронних станів, пов'язаних з дефектністю матеріалу. Для встановлення природи дефектних станів в неупорядкованих напівпровідниках нами [10, 11] і рядом інших авторів досліджувались монокристалічні почотверенні сполуки  $A_2^I B^II C^IV D_4^VI$ , зокрема  $Cu_2CdSiS_4$ ,  $Cu_2CdGeS_4$ ,  $Cu_2CdSnS_4$ , які, внаслідок багатоконцентності свого складу, належать до сильно дефектних напівпровідників і проявляють властивості дуже подібні до тих, що спостерігались в склоподібних сплавах. Було показано, що дефектні енергетичні рівні в забороненій зоні таких напівпровідників обумовлені дефектами вакансійної природи в катіонній підгратці зразків.

Склоподібні сплави  $Ag_{1.6}Ga_{1.6}Ge_{31.2}S_{61.6-x}Se_x$  при низьких температурах ( $T \approx 80$  K) та збуджені світлом з області власних переходів ( $\lambda_3 = 532$  nm, рис. 1, а) проявляють люмінесценцію з єдиним в інфрачервоній частині спектра ( $\lambda_m \approx 1150 - 1180$  nm) розмитим максимумом з напівшириною смуги випромінювання  $\Delta E \approx 0,26 - 0,30$  eV (рис. 3, а), що є

характерним для рекомбінаційної люмінесценції неупорядкованих систем. Інтенсивність люмінесцентного максимуму залежить від вмісту Se (при заміщенні атомів сірки в сплаві селеном, рис. 3, б). Залежність носить складний характер і, очевидно, в значній мірі обумовлена зміною рівня збудження люмінесценції (внаслідок зміщення краю поглинання) при зростанні концентрації атомів селену в сплаві (рис. 1, а). Основною, на нашу думку, особливістю люмінесцентного спектру є те, що положення максимуму люмінесценції в сплавах близьке до середини енергетичної щільності (визначеної в нашому випадку за положенням краю поглинання табл. 1). Це добре підтверджує модель Мотта і Девіса, згідно якої в середині енергетичної щільності халькогенідних склоподібних напівпровідників розміщується зона локалізованих станів (декілька десятків електрон-вольт) [12]. Оптичні переходи електронів в таку зону можуть обумовлювати люмінесценцію з енергією квантів світла близькою до напівширини енергетичної щільності, визначеної оптичним методом.

## Висновки

Досліджено спектри оптичного поглинання склоподібних сплавів  $Ag_{1.6}Ga_{1.6}Ge_{31.2}S_{61.6-x}Se_x$  (де  $x = 0, 6,6, 13,1, 19,7, 26,2, 32,8, 39,4, 45,9, 52,5$ ) в спектральному інтервалі 400 – 1000 nm при температурі 80, 300 K. Встановлено, що при збільшенні вмісту Se відбувається зменшення ширини енергетичної щільності стекл. У склоподібних сплавах спостерігається помітне домішкове поглинання світла ( $8 \text{ cm}^{-1} \leq \alpha \leq 40 \text{ cm}^{-1}$ ), що обумовлене наявністю в енергетичній щільності неперервного розподілу щільності електронних станів, пов'язаних з дефектністю матеріалу. В зразках при  $x = 13,1, 19,7, 26,2, 32,8, 39,4, 45,9, 52,5$  при температурі 80 K зафіксовано фотолюмінесценцію з розмитим максимумом і напівшириною смуги випромінювання  $\Delta E \approx 0,26 - 0,30$  eV, характерною для рекомбінаційної люмінесценції неупорядкованих систем. Особливості спектрів оптичного поглинання та фотолюмінесценції узгоджуються із моделлю Мотта і Девіса про локалізацію енергетичних станів в неупорядкованих системах.

**Галян В.В.** - кандидат фізико-математичних наук, доцент, доцент кафедри експериментальної фізики та інформаційно-вимірювальних технологій;

**Кевшин А.Г.** - кандидат фізико-математичних наук, доцент, доцент кафедри експериментальної фізики та інформаційно-вимірювальних технологій;

**Іващенко І.А.** - кандидат хімічних наук, доцент, доцент кафедри неорганічної та фізичної хімії;

**Шевчук М.В.** - кандидат хімічних наук, доцент, доцент кафедри матеріалознавства і пластичного формування конструкцій машинобудування.

- [2] J. Sanghera, D. Gibson, Chalcogenide Glasses: Preparation, Properties and Applications. 113 (2014).
- [3] V.V. Halyan, M.V. Shevchuk, G. Ye. Davydyuk, S. V. Voronyuk, A. H. Kevshyn, V. V. Bulatetsky, Semiconductor physics, quantum electronics & optoelectronics. 12 (2), 138 (2009).
- [4] A. G. Kevshin, V. V. Galjan, G. E. Davidjuk, O. V. Parasjuk, I. I. Mazurec, Fizika i himija stekla. 36 (1), 37 (2010).
- [5] J.H. Lee, A. P. Owens, A. Pradel [et al.], J.Non-Cryst. Solids. 192-193, 57 (1995).
- [6] M. Mitkova, Yu Wang, P. Boolchand, Phys. Rev. Lett. 83 (19), 3848 (1999).
- [7] V.L. Bonch-Bruevich, I. P. Zvjagin, R. Kajper i dr., Elektronnaja teorija neuporjadochennyh poluprovodnikov (Nauka, Moskva, 1981).
- [8] Noura Chbani, Abdenbi Ferhat, Anne-Marie Loireau-Lozac'h, Jérôme Dugué, Non-Cryst. Solids. 231 (4), 251 (1998).
- [9] I.A. Vajnshtejn, A. F. Zacepin, V. S. Kortov, Fizika i himija stekla. 25 (1), 85 (1999).
- [10] H.Ie. Davydiuk, I. D. Olekseiuk, O. V. Parasiuk, L. V. Piskach, S. A. Semeniuk, A. H. Kevshyn, V. I. Pekhno, Nauk. visn. Volyn. derzh. un-tu im. Lesi Ukrainky. Fiz.-mat. nauky. (1), 25 (2005).
- [11] G.C. Davidjuk, O. V. Parasjuk, S. A. Semenjuk, A. G. Kevshin, Nauk. visn. Volin. derzh. un-tu im. Lesi Ukraïni. Fiz. nauki. (16), 52 (2007).
- [12] Ja. Mott, Je. Djevis, Jelektronnye javlenija v nekrystallicheskih veshhestvah, (Mir, Moskva, 1982).

V.V. Halyan<sup>1</sup>, A.H. Kevshyn<sup>1</sup>, I.A. Ivashchenko<sup>1</sup>, M.V. Shevchuk<sup>2</sup>

## Effect of the Substitution of S for Se on the Optical Absorption Spectra of the Glassy Alloys $Ag_{1,6}Ga_{1,6}Ge_{31,2}S_{61,6-x}Se_x$

<sup>1</sup>Eastern European National University, 13 prospect Voli, 43025 Lutsk, e-mail: [Kevshin\\_A@ukr.net](mailto:Kevshin_A@ukr.net)

<sup>2</sup>Lutsk National Technical University, 75 Lvivska St., 43018 Lutsk

Optical absorption spectra of the glassy alloys  $Ag_{1,6}Ga_{1,6}Ge_{31,2}S_{61,6-x}Se_x$  in the range of 400-1000 nm at 80 and 300 K have been investigated. It was revealed that with increasing of Se the width of the energy gap of the glasses decreases. In samples with  $x = 13.1, 19.7, 26.2, 32.8, 45.9, 52.5$  at 80 K the photoluminescence was observed. It has the vague of peak and half-width emission band  $\Delta E \approx 0,26-0,30$  eV, which is characteristic for the recombination luminescence of the disordered systems. Peculiarities of the optical absorption spectra and photoluminescence are in good correlation with Mott's and Davis' model for localization energy states in the disordered systems.

**Keywords:** glassy alloys, optical absorption, photoluminescence.