

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ВОЛИНСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ІМЕНІ ЛЕСІ УКРАЇНКИ

Кевшин Андрій Григорович

УДК 621.315.592

**Вплив домішок (HgX , Ga_2X_3 , Er_2X_3 , $\text{X}=\text{S}$, Se) на структуру та оптичні
властивості халькогенідних стекол на базі GeX_2**

01.04.10 – фізика напівпровідників і діелектриків

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата фізико-математичних наук

ЛУЦЬК – 2011

Дисертацією є рукопис

Робота виконана на кафедрі фізики твердого тіла Волинського національного університету імені Лесі Українки Міністерства освіти і науки України

Науковий керівник: доктор фізико-математичних наук, професор
Давидюк Георгій Євlampійович,
Волинський національний університет
імені Лесі Українки

Офіційні опоненти: доктор фізико-математичних наук, професор
Болеста Іван Михайлович,
Львівський національний університет
імені Івана Франка, завідувач кафедри радіофізики

доктор фізико-математичних наук, старший
науковий співробітник
Юхимчук Володимир Олександрович,
Інститут фізики напівпровідників ім. Лашкарьова НАН
України, провідний науковий співробітник

Захист відбудеться „16” червня 2011 року о 14 годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д32.051.01 при Волинському національному університеті імені Лесі Українки за адресою: 43025, м. Луцьк, вул. Потапова, 9, ауд. № 101.

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці Волинського національного університету імені Лесі Українки за адресою: 43025, м. Луцьк, вул. Винниченка, 30.

Автореферат розісланий „4” травня 2011 р.

Вчений секретар спеціалізованої вченої ради

Божко В.В.

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Халькогенідні склоподібні напівпровідники (ХСН) з моменту їх відкриття в середині минулого століття стали об'єктом багатьох досліджень. Ці матеріали завдяки таким унікальним фізичним властивостям, як висока прозорість в широкому діапазоні довжин хвиль, висока радіаційна стійкість, а також простота технології одержання є перспективними для використання в різних приладах мікро та оптоелектроніки. На даний час деякі ХСН використовуються як матеріали для виготовлення різних сенсорів, активних та пасивних середовищ для лазерів, компонентів люмінофорів і т.д.

Одним з важливих завдань фізики твердого тіла є встановлення закономірностей впливу зміни структурних параметрів на фізичні властивості неупорядкованих систем. Досягнення науки в галузях лазерної техніки та оптоелектроніки висувають в пріоритетні напрямки одержання та дослідження стекол, активованих рідкоземельними елементами (РЗЕ) – неодимом, празеодимом, ербієм, ербієм/ітербієм і т. д. Інтенсивне вивчення люмінесценції ербійвмісних ХСН зумовлене тим, що довжина хвилі найбільш інтенсивного максимуму фотолюмінесценції (ФЛ) іона Er^{3+} (1,54 мкм) потрапляє в мінімум поглинання кварцового оптичного волокна. Інтерес до цих матеріалів пов'язаний також з простим і дешевим способом введення ербію, порівняно слабким температурним гасінням ербієвої люмінесценції та відсутністю в їх коливальному спектрі високоенергетичних фононів. На даний час проблема дослідження емісії іонів Er^{3+} набула особливого інтересу у зв'язку з інтенсивним розвитком інтегральної оптоелектронної техніки та оптоволоконних систем зв'язку. Однак, не зважаючи на значні успіхи, поки що не досягнуті результати, які давали б можливість стверджувати, що етап пошукових досліджень в цій області завершений. До нерозв'язаних відносяться такі принципові питання, як формування оптимального лігандного оточення іона ербію, що підвищує його оптичну активність в склі, підвищення густини введених іонів для одержання оптичного підсилення, оптимізація механізму передачі збудження від напівпровідникової матриці скла до іона ербію, зниження оптичних втрат, в тому числі зумовлених температурним гасінням та ін. Саме цим актуальним проблемам присвячене дане дисертаційне дослідження, проведене у пріоритетних напрямках розвитку науки і техніки в Україні: „Нові речовини та матеріали”.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.

Представлені у роботі дослідження виконувалися відповідно до планів науково-дослідних робіт кафедри фізики твердого тіла Волинського національного університету імені Лесі Українки, а також згідно з планами держбюджетної теми „Вплив дефектів технологічного походження на фізичні властивості деяких халькогенідних напівпровідників” (номер державної реєстрації: 0109U000579) та Україно-Литовського проекту „Отримання та дослідження перспективних для використання в (опто-) електронній та ядерній техніці нових халькогенідних та іонних з'єднань” (номер державної реєстрації: 0109U005360, договір № M96/2009).

Мета і завдання дослідження. Мета роботи - встановити особливості оптичних властивостей залежно від атомної структури та природи хімічних елементів деяких малодосліджених халькогенідних склоподібних сплавів, легованих та нелегованих іонами Er^{3+} .

Для реалізації поставленої мети в роботі проводилися:

1. Дослідження структурних особливостей стекол HgX-GeX_2 ($\text{X} = \text{S}, \text{Se}$) з різним вмістом модифікатора.
2. Розрахунок функції радіального розподілу атомної густини та основних структурних параметрів склоподібних сплавів системи $\text{AgGaSe}_2 + \text{GeS}_2 \rightleftharpoons \text{AgGaS}_2 + \text{GeSe}_2$ залежно від співвідношення вмісту атомів S і Se при незмінному процентному складі всіх інших елементів сплаву.
3. Дослідження спектрів оптичного поглинання та електропровідності склоподібних сплавів, легованих важкими металами (HgS-GeS_2).
4. Встановлення особливостей оптичних властивостей склоподібних сплавів системи $\text{HgS-Ga}_2\text{S}_3\text{-GeS}_2$ в залежності від співвідношення їх компонентного складу.
5. Дослідження впливу заміни атомів S на Se на спектри оптичного поглинання та спектральний розподіл фотолюмінесценції склоподібних сплавів системи $\text{AgGaSe}_2 + \text{GeS}_2 \rightleftharpoons \text{AgGaS}_2 + \text{GeSe}_2$.
6. Дослідження спектрів поглинання та фотолюмінесценції ербійвмісних склоподібних сплавів систем $\text{Er}_2\text{Se}_3\text{-Ga}_2\text{Se}_3\text{-GeSe}_2$, $\text{Ag}_{0.05}\text{Ga}_{0.05}\text{Ge}_{0.95}\text{S}_2\text{-Er}_2\text{S}_3$.
7. З'ясування впливу крупних структурних дефектів (КCD) на спектри фотолюмінесценції в стеклах систем $\text{Er}_2\text{Se}_3\text{-Ga}_2\text{Se}_3\text{-GeSe}_2$, $\text{Ag}_{0.05}\text{Ga}_{0.05}\text{Ge}_{0.95}\text{S}_2\text{-Er}_2\text{S}_3$.

Об'єктом дослідження є маловивчені й нові сульфідні та селенідні склоподібні сплави HgX-GeX_2 ($\text{X} = \text{S}, \text{Se}$), $\text{HgS-Ga}_2\text{S}_3\text{-GeS}_2$, $\text{Er}_2\text{Se}_3\text{-Ga}_2\text{Se}_3\text{-GeSe}_2$, $\text{Ag}_{0.05}\text{Ga}_{0.05}\text{Ge}_{0.95}\text{S}_2\text{-Er}_2\text{S}_3$.

Предмет дослідження. Вплив домішок (HgX , Ga_2X_3 , Er_2X_3 , $\text{X} = \text{S}, \text{Se}$) на структурні параметри і оптичні властивості халькогенідних стекол на базі GeX_2 .

Методи дослідження. При виконанні роботи використовувалися стандартні, добре апробовані методики вимірювання електричних, оптичних і фотоелектричних параметрів напівпровідників, основна частина яких базувалась на сучасних багатофункціональних приладах із використанням комп'ютерних програм обробки результатів експерименту та оцінки похибки вимірювання.

Наукова новизна одержаних результатів полягає в тому, що у дисертації вперше:

1. За результатами рентгенографічних досліджень розраховано функції радіального розподілу атомної густини склоподібних сплавів HgX-GeX_2 ($\text{X} = \text{S}, \text{Se}$). Встановлено, що при введенні модифікатора HgX відбувається розрихлення склоутворюючої матриці, створеної на базі тетраедрів $\text{GeX}_{4/2}$. При великих вмістах модифікатора HgS формується мікронеоднорідна структура, елементами якої є аморфна матриця та неоднорідності на базі кристалічної сполуки Hg_4GeS_6 .

2. Визначено середні міжатомні відстані для стекол системи $\text{AgGaSe}_2 + \text{GeS}_2 \rightleftharpoons \text{AgGaS}_2 + \text{GeSe}_2$ в межах першої та другої координаційних сфер, які збільшуються при збільшенні вмісту селену. Встановлено, що введення атомів Se

призводить до розрихлення структури, сформованої на основі тетраедрів GeS_4 , послаблення взаємодій Ge-S та посилення взаємозв'язків Ge-Se.

3. Для квазібінарної системи сплавів HgS-GeS_2 визначено питому електропровідність залежно від компонентного складу. Встановлено механізм перенесення заряду, що базується на стрибковій провідності. За даними спектрального розподілу коефіцієнта поглинання оцінено ширину енергетичної щілини E_g , яка зменшується при збільшенні вмісту модифікатора HgS .

4. Досліджено залежність оптичних властивостей склоподібних сплавів системи $\text{HgS-Ga}_2\text{S}_3\text{-GeS}_2$ від вмісту модифікатора HgS . За результатами вимірювання спектрів оптичного поглинання оцінено ширину енергетичної щілини стеклових та параметр Δ , який входить у формулу Урбаха і визначає степінь розупорядкування матеріалу. Встановлено, що найбільш впорядкованими є сплави з вмістом $\sim 25\text{-}40$ мол. % ($\text{HgS+Ga}_2\text{S}_3$), що пояснюється змінами ближнього порядку в розміщенні атомів, які входять в склад сплавів.

5. Досліджено спектральний розподіл фотолюмінесценції (ФЛ) і поглинання в склоподібних ербійових сплавах системи $\text{Er}_2\text{Se}_3\text{-Ga}_2\text{Se}_3\text{-GeSe}_2$. Були виявлені максимуми поглинання і ФЛ в області довжин хвиль, які добре узгоджуються з електронними переходами в 4f-оболонці іона Er^{3+} . Показано, що при великих концентраціях атомів Er в склі утворюються неоднорідності з лінійними розмірами 10-15 мкм.

6. У стеклах системи $\text{Ag}_{0.05}\text{Ga}_{0.05}\text{Ge}_{0.95}\text{S}_2\text{-Er}_2\text{S}_3$ досліджені спектри фотолюмінесценції, які збуджувались світлом з довжинами хвиль 980 і 532 нм. Були встановлені внутрішні електронні переходи в іонах Er^{3+} , які відповідальні за люмінесценцію. Показано, що зі збільшенням вмісту атомів Er в склоподібних сплавах збільшується кількість крупних структурних дефектів з лінійними розмірами $\sim 6\text{-}7$ мкм.

7. Ербійові сульфідні стекла $\text{Ag}_{0.05}\text{Ga}_{0.05}\text{Ge}_{0.95}\text{S}_2\text{-Er}_2\text{S}_3$ при збудженні світлом $\lambda_3=980$ нм добре проявляють антистоксівську люмінесценцію. Встановлені електронні переходи в 4f-оболонці Er^{3+} , які відповідальні за люмінесценцію.

Обґрунтованість і достовірність наукових положень, висновків і рекомендацій забезпечені комплексністю вимірювань і застосуванням добре апробованих стандартних методик, підтверджуються збігом деяких результатів з результатами робіт інших авторів, позитивними рецензіями на опубліковані статті та доповіді, що були представлені на різних конференціях.

Практичне значення отриманих результатів.

1. Завдяки високій оптичній прозорості та широті вікон пропускання світла досліджувані склоподібні сплави HgS-GeS_2 , $\text{HgS-Ga}_2\text{S}_3\text{-GeS}_2$ можуть знайти практичне застосування в якості середовищ прозорих в ІЧ області спектру в термографії, лазерній техніці, при виготовленні оптичних елементів для приладів нічного бачення.

2. На основі склоподібних ербійових сплавів $\text{Er}_2\text{Se}_3\text{-Ga}_2\text{Se}_3\text{-GeSe}_2$ та $\text{Ag}_{0.05}\text{Ga}_{0.05}\text{Ge}_{0.95}\text{S}_2\text{-Er}_2\text{S}_3$, які люмінесціюють в інфрачервоній області спектру, можуть бути створені нові лазерні середовища, підсилювачі для волоконно-оптичних ліній зв'язку, люмінесцентні екрани з підвищеною радіаційною стійкістю.

3. Завдяки виявленій вперше в сульфідних стеклах $\text{Ag}_{0.05}\text{Ga}_{0.05}\text{Ge}_{0.95}\text{S}_2\text{-Er}_2\text{S}_3$ антистоксівській люмінесценції, дані матеріали можуть бути використані в якості візуалізаторів ІЧ-випромінювання в люмінофорах, для створення ефективних джерел видимого світла при збудженні ІЧ-випромінюванням.

Особистий внесок здобувача. Мета та цілі дисертаційного дослідження визначались автором спільно з науковим керівником. Експериментальні результати, представлені в роботі, отримані автором особисто, або за його безпосередньою участю.

Автор провів розрахунок структурних параметрів склоподібних сплавів систем HgX-GeX_2 (X - S, Se), $\text{AgGaSe}_2+\text{GeS}_2\rightleftharpoons\text{AgGaS}_2+\text{GeSe}_2$, належить участь в проведенні експериментів та обробці результатів з дослідження питомої електропровідності склоподібних сплавів системи HgS-GeS_2 , спектрів поглинання халькогенідних стекол систем HgX-GeX_2 (X - S, Se), $\text{AgGaSe}_2+\text{GeS}_2\rightleftharpoons\text{AgGaS}_2+\text{GeSe}_2$, $\text{HgS-Ga}_2\text{S}_3\text{-GeS}_2$, $\text{Er}_2\text{Se}_3\text{-Ga}_2\text{Se}_3\text{-GeSe}_2$, $\text{Ag}_{0.05}\text{Ga}_{0.05}\text{Ge}_{0.95}\text{S}_2\text{-Er}_2\text{S}_3$, спектрального розподілу фотолюмінесценції склоподібних сплавів систем $\text{AgGaSe}_2+\text{GeS}_2\rightleftharpoons\text{AgGaS}_2+\text{GeSe}_2$, $\text{Er}_2\text{Se}_3\text{-Ga}_2\text{Se}_3\text{-GeSe}_2$, $\text{Ag}_{0.05}\text{Ga}_{0.05}\text{Ge}_{0.95}\text{S}_2\text{-Er}_2\text{S}_3$. Також автор брав активну участь в обговоренні експериментальних даних та створенні моделей фізичних процесів. Розробка технології одержання склоподібних сплавів, їх синтез, дослідження фазових діаграм, рентгеноструктурні вимірювання були здійснені співавторами Галяном В.В., Мазурець І.І., Шевчуком М.В. під керівництвом Олексеюка І. Д. і Парасюка О. В. Співавтору Галян В. В. також належать деякі експериментальні дослідження люмінесценції ербійвмісних стекол, зокрема $\text{Ag}_{0.05}\text{Ga}_{0.05}\text{Ge}_{0.95}\text{S}_2\text{-Er}_2\text{S}_3$ та частково інших сплавів, обґрунтування результатів рентгенівських досліджень структури стекол. Давидюку Г. Є. належить загальне координування роботи, деякі теоретичні аспекти та ідеї виконаних досліджень і аналіз обґрунтувань запропонованих фізичних моделей.

Апробація результатів дисертації. Основні положення та результати дисертаційної роботи доповідались на: III-ій Українській науковій конференції з фізики напівпровідників УНКФН-3 (з міжнародною участю) (Одеса, 2007 р.), III-ій Міжнародній науково-технічній конференції „Релаксаційні, нелінійні і акустооптичні процеси та матеріали” (Relaxed, nonlinear and acoustic optical processes and materials”) (Луцьк, 2006 р.), II-ій Міжнародній науково-практичній конференції студентів і аспірантів „Волинь очима молодих науковців: минуле, сучасне, майбутнє” (Луцьк, 2008 р.), 8-ій міжнародній конференції „Фізичні явища в твердих тілах” (Харків, 2007 р.), IV-ій Міжнародній науково-технічній конференції „Релаксаційні, нелінійні і акустооптичні процеси та матеріали” („Relaxed, nonlinear and acoustic optical processes and materials”) (Луцьк, 2008 р.), V-ій Міжнародній конференції „Аморфные и микрокристаллические полупроводники” (Санкт-Петербург, 2006 р.), VI-ій Міжнародній конференції „Аморфные и микрокристаллические полупроводники” (Санкт-Петербург, 2008 р.), V-ій Міжнародній науково-технічній конференції „Релаксаційні, нелінійні і акустооптичні процеси та матеріали” („Relaxed, nonlinear and acoustic optical processes and materials”) (Луцьк, 2010 р.), IV-ій Міжнародній науковій конференції

присвяченій 75-річчю від дня народження Ярослава Дутчака (Львів, 2008 р.), VI Міжнародній школі-конференції „Актуальні проблеми фізики напівпровідників” (Дрогобич, 2008 р.), XII-й Міжнародній конференції з фізики і технології тонких плівок МКФТТП (Івано-Франківськ, 2009 р.), XV-й Міжнародній конференції „Semiconduction and Insulating Materials Conference” (Вільнюс, 2010 р.), I-й Всеукраїнській науково-практичній конференції „Комп’ютери в електроніці: наукові дослідження та навчальний процес” (Львів-Чинадієво, 2009 р.), Всеукраїнській конференції молодих вчених „Фізика і хімія твердого тіла. Стан, досягнення і перспективи” (Луцьк, 2010 р.), а також на наукових конференціях професорсько-викладацького складу Волинського національного університету імені Лесі Українки (2005-2010 рр.), на засіданнях кафедри фізики твердого тіла Волинського національного університету імені Лесі Українки, на міжрегіональному семінарі з фізики напівпровідників (Луцьк, 2011 р.).

Публікації. За матеріалами дисертації опубліковано 31 друкована праця, з яких: 17 статей у наукових фахових журналах та 14 тез конференцій.

Структура дисертації. Дисертація складається зі вступу, 5 розділів, висновків та списку використаної літератури. Вона викладена на 155 сторінках, містить 46 рисунків, 10 таблиць. Список використаної літератури складає 146 бібліографічних посилань.

ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обґрунтована актуальність дисертаційної роботи, визначена мета і основні завдання, наукова новизна та практичне значення отриманих результатів. Подано відомості про апробацію роботи, особистий внесок дисертанта, публікації, обсяг та структуру дисертації.

Перший розділ містить огляд літератури, що стосується загальних особливостей структури та оптичних властивостей халькогенідних склоподібних напівпровідників. Розглядається структура деяких представників цього класу матеріалів, аналізуються особливості формування енергетичних зон в аморфних і склоподібних напівпровідниках та їх вплив на спектри поглинання, люмінесценції, описуються люмінесцентні властивості халькогенідних стекол, легованих іонами рідкоземельних елементів.

Другий розділ дисертації присвячений аналізу технічних характеристик обладнання, на якому проведена експериментальна частина роботи, і методиці вимірювання параметрів зразків.

У третьому розділі аналізуються експериментальні результати дифракційних досліджень структури халькогенідних стекол на базі GeX_2 (X - S, Se). Криві інтенсивності розсіяного рентгенівського випромінювання сплавами системи $\text{HgS}_{(x)}\text{-GeS}_{2(100-x)}$ (x - визначає мол.% HgS) характеризуються трьома основними максимумами в інтервалі хвильового вектора від 1 до $7 \text{ \AA}^{-1}$. Скло GeS_2 (x=0) має сильний перший гострий дифракційний пік (ПГДП) при значеннях хвильового вектора $s=1,042 \text{ \AA}^{-1}$.

При введенні HgS ($x > 0$) положення максимуму ПГДП дещо зміщується в сторону більших значень хвильового вектора і відбувається зменшення його інтенсивності. Вказана тенденція зберігається до 35 мол.% HgS. Це свідчить, що має місце розрихлення модифікатором HgS структури диселеніду германію. Значних трансформаційних змін зазнають криві інтенсивності розсіяного рентгенівського випромінювання в зразках, в яких введено 35-50 мол.% HgS.

На основі кривих інтенсивностей розсіювання рентгенівських променів за допомогою інтегрального перетворення Фур'є розраховано функцію радіального розподілу $G(r)$ атомної густини:

$$G(r) = 4\pi r^2 \rho_0 + \frac{2r}{\pi} \int_{s_{\min}}^{s_{\max}} \sin(s) e^{-\alpha^2 s^2} \sin(rs) ds \quad (1)$$

Нами проведено оцінку основних структурних параметрів – віддалей до найближчих сусідів, як положень перших двох максимумів функцій $G(r)$. За площею під першим максимумом функцій $G(r)$ визначено середні координаційні числа.

За допомогою дифракції рентгенівських променів ми дослідили структуру склоподібних сплавів взаємної системи $\text{AgGaSe}_2 + \text{GeS}_2 \rightleftharpoons \text{AgGaS}_2 + \text{GeSe}_2$, залежно від співвідношення вмісту S і Se. На рис. 1 подано графіки кривих інтенсивностей розсіяних рентгенівських променів. Вони характеризуються трьома основними максимумами. Найбільш інтенсивний перший гострий дифракційний пік зафіксовано при значеннях хвильового вектора $s = 1,08 \text{ \AA}^{-1}$. Положення першого дифракційного піку залежить від компонентного складу скла. При збільшенні вмісту атомів Se, починаючи з $x = 13,1$ ат. % Se, його положення зміщується в сторону більших значень хвильового вектора і досягає величини $1,33 \text{ \AA}^{-1}$. Це свідчить про структурні зміни в межах першої координаційної сфери, які, очевидно, пов'язані зі збільшенням вмісту атомів Se (з більшим атомним радіусом $r = 0,0918 \text{ нм}$), що заміщають атоми S ($r = 0,0810 \text{ нм}$).

На основі кривих інтенсивностей розсіювання рентгенівських променів за допомогою інтегрального перетворення Фур'є розраховано функцію радіального розподілу $G(r)$ атомної густини (ФРР). За положенням максимумів $G(r)$ проводилась оцінка основних структурних параметрів – віддалей до найближчих атомів. З графіка кривої, яка відповідає значенню $x = 0$, виділяється перша координаційна сфера (ПКС), яка розташована на відстані $2,22 \text{ \AA}$ і є типовою для GeS_2 (рис. 2). Координаційна сфера, максимум якої має таке розташування, відповідає взаємодіям Ge-S і вказує на існування тетраєдрів GeS_4 . При введенні атомів Se відбувається зменшення висоти основного максимуму в межах ПКС і його розщеплення на два максимуми. Положення останнього при невеликих значеннях вмісту селену (6,6-13,1 ат. % Se) становить $2,52 \text{ \AA}$. Можна припустити, що цей максимум відповідає суперпозиції кількох максимумів, зумовлених взаємодіями Ge-Se ($2,36 \text{ \AA}$), Ag-S ($2,58$ - $2,63 \text{ \AA}$), і залежить від співвідношення вмісту S і Se.

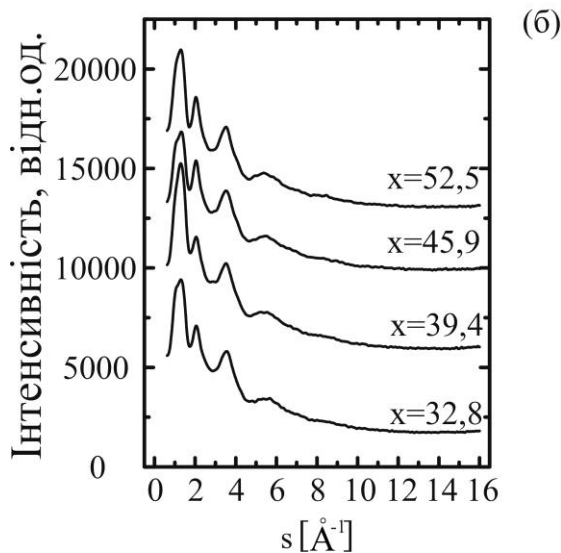
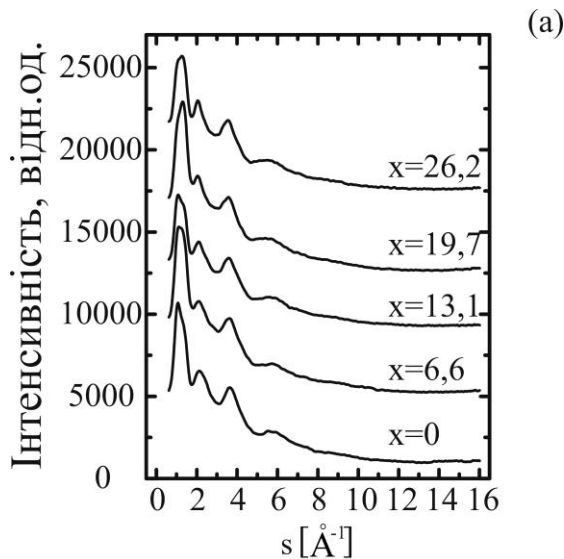


Рис. 1. Розподіл інтенсивності розсіювання рентгенівських променів склоподібними сплавами системи $\text{AgGaSe}_2 + \text{GeS}_2 \leftrightarrow \text{AgGaS}_2 + \text{GeSe}_2$ (x – ат. % Se). а) $x=0-26,2$; б) $x=32,8-52,5$. Температура вимірювання 298 К.

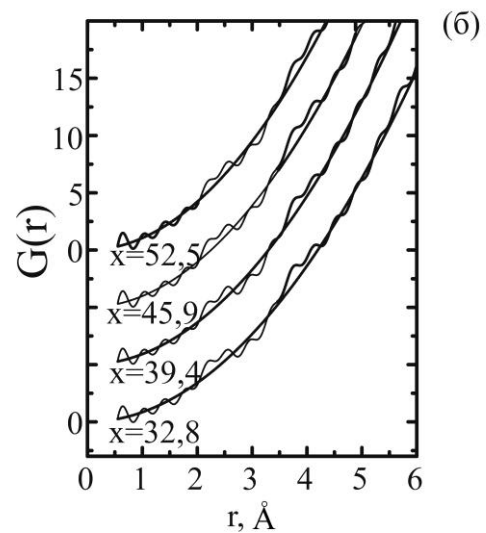
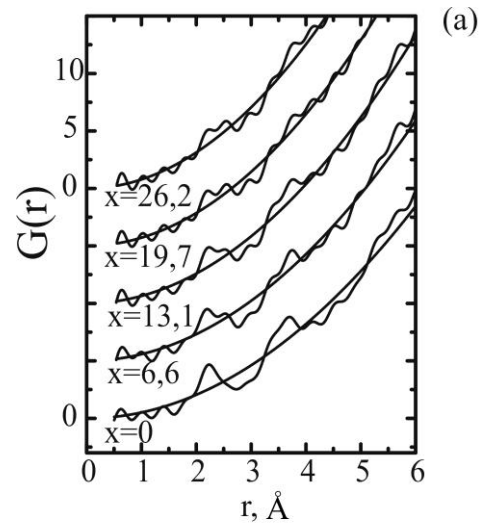


Рис. 2. Функції радіального розподілу атомної густини склоподібних сплавів системи $\text{AgGaSe}_2 + \text{GeS}_2 \leftrightarrow \text{AgGaS}_2 + \text{GeSe}_2$ (x – ат. % Se). а) $x=0-26$; б) $x=32,8-52,5$. Температура вимірювання 298 К.

При збільшенні вмісту атомів Se відбувається заміщення атомів S на Se в склоутворюючій матриці, тому обидва максимуми в ПКС зміщуються в напрямку більших значень r , досягаючи 2,27 Å для першого максимуму і 2,58 Å для другого відповідно. Зміщення максимумів в ПКС пов'язано зі збільшенням кількості міжатомних зв'язків Ge-Se, Ag-Se, для яких, як відомо, середня міжатомна відстань більша, ніж для Ge-S та Ag-S відповідно.

Друга координаційна сфера (ДКС) представлена широким несиметричним максимумом, що знаходиться в межах $r=3,1-3,9$ Å. Наплив зліва, що протягується від 3,4 до 3,6 Å (рис. 2, $x=0-26,2$), зумовлений гомеоплярними взаємодіями S-S, які, згідно з іншими джерелами, становлять 3,55 Å. Максимум ДКС для графіка $x=0$ становить 3,7 Å і при збільшенні вмісту Se зміщується в сторону більших значень, досягаючи 3,81 Å (при $x=32,8$). При подальшому збільшенні вмісту Se максимум

розмивається, переходить в невеличке плато і практично стає непомітним на кривій ФРР. Широкий пік ДКС є комбінацією від вкладу декількох взаємодій. Цей максимум зумовлений взаємодією Ag-Ge (3,69-3,73 Å), а також другим порядком взаємодій Ag-Ag (3,7 Å), Se-Se (3,89 Å).

У четвертому розділі представлені результати дослідження оптичних властивостей халькогенідних стекол, одержаних на базі дисульфиду германію. Показано, що для стекол системи $\text{HgS-Ga}_2\text{S}_3\text{-GeS}_2$, в області короткохвильової межі поглинання світла, залежність $\alpha(h\nu)$ добре описується правилом Урбаха, що є характерним для дефектних напівпровідників і неупорядкованих систем:

$$\alpha(h\nu) = \alpha_0 \exp\left(-\frac{E_0 - h\nu}{\Delta}\right), \quad (3)$$

де Δ - характеристична енергія.

У сплавах ≥ 20 мол. % ($\text{HgS}+\text{Ga}_2\text{S}_3$) спостерігається деяке впорядкування скла і незначне зменшення E_g , яке пояснюється змінами ближнього порядку в розміщенні атомів, що входять до складу сплавів. При великих концентраціях модифікаторів можуть утворюватися мікроскопічні включення, що складаються з різних дефектів (атомів металів, вакансій та інших), які розсіюють світло і зменшують прозорість склоподібних сплавів.

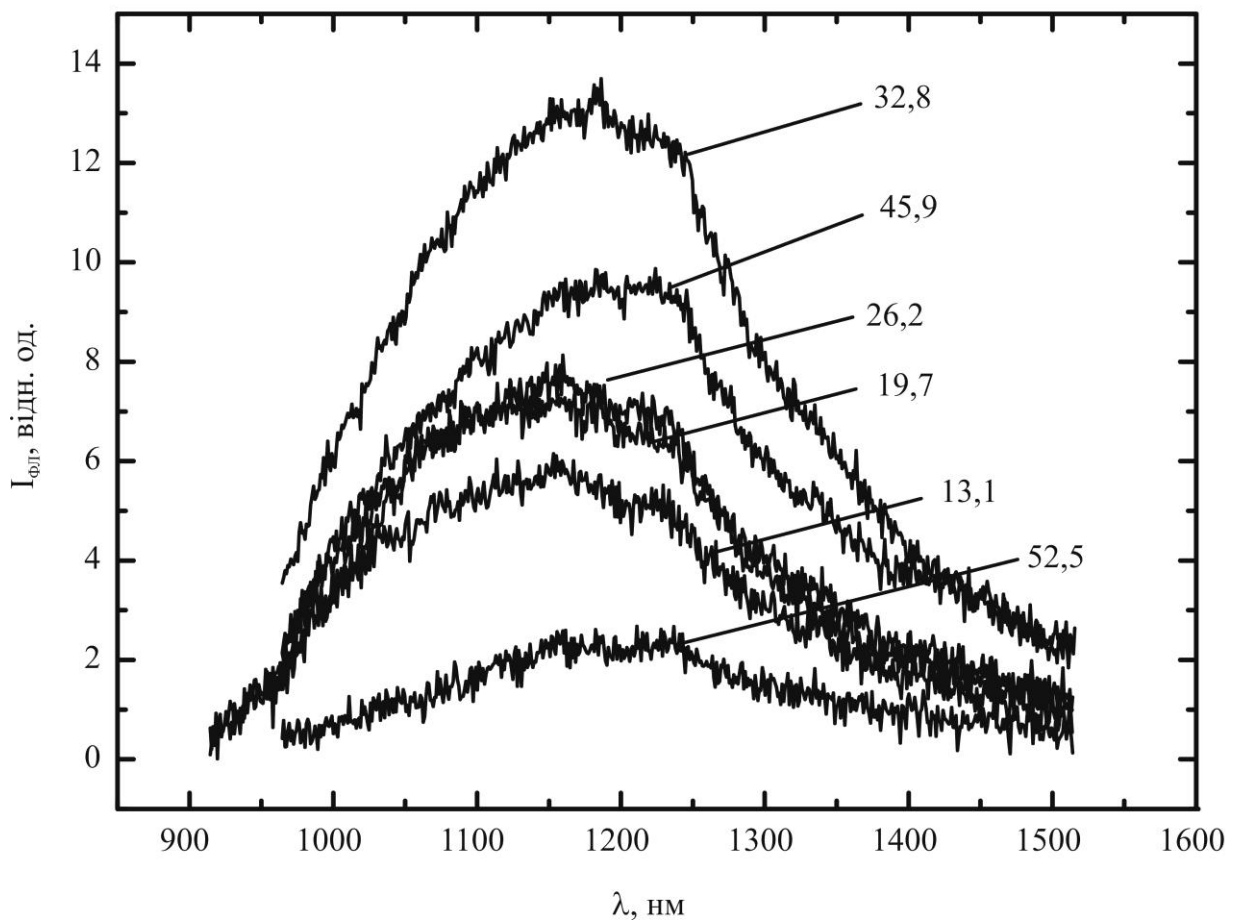


Рис. 3. Спектри люмінесценції склоподібних сплавів системи $\text{AgGaSe}_2+\text{GeS}_2 \rightleftharpoons \text{AgGaS}_2+\text{GeSe}_2$ (цифрами вказано ат.% Se). Довжина хвилі збудження 532 нм. Температура вимірювання 80 К.

Дослідження спектрів оптичного поглинання стекол системи $\text{AgGaSe}_2 + \text{GeS}_2 \rightleftharpoons \text{AgGaS}_2 + \text{GeSe}_2$ в спектральному діапазоні 400-1000 нм при кімнатній і азотній температурах показало, що в області власного поглинання світла залежності коефіцієнтів поглинання α від енергії квантів є експоненційними, тобто описуються правилом Урбаха. Крім того, дані сплави при низьких температурах ($T=80$ К) при збудженні світлом із області власних оптичних переходів ($\lambda_{36}=532$ нм) проявляють низькотемпературну люмінесценцію (рис. 3) з єдиним в інфрачервоній частині спектра розмитим максимумом ($\lambda_m=1150-1180$ нм), якому відповідають рекомбінаційні переходи електронів із зони провідності на локалізовані дефектні стани біля середини енергетичної щілини, що добре узгоджується з моделлю Девіса і Мотта. Пропонується не суперечлива фізична модель спостережуваного явища.

П'ятий розділ присвячений дослідженню оптичних властивостей деяких халькогенідних стекол легованих іонами Er^{3+} . Зокрема, у склоподібних сплавах системи (X) (Er_2Se_3) - (100-X) (20 мол.% Ga_2Se_3 - 80 мол.% GeSe_2) ($X=0,1; 0,5; 1,0; 2,0$ мол.%) виявлено смуги поглинання в області довжин хвиль: 805, 980, (1506-1528) нм, які добре узгоджуються з електронними переходами в неповністю заповненій 4f-оболонці іона Er^{3+} . Встановлено існування у всіх ербійовмісних стеклах люмінесценції в області ($\sim 1450-1650$ нм) з максимумом $\lambda_m=1530$ нм, яка найбільш ефективно збуджується світлом з $\lambda_{36}=980$ нм. При великих концентраціях атомів Ер ($X>1$) у склі утворюються неоднорідності (кластери) з лінійними розмірами (10-15) мкм., які за рахунок ап-конверсійних переходів або крос-релаксаційного гасіння ведуть до зменшення внутріцентрної люмінесценції.

Форми спектрів фотолюмінесценції склоподібних сплавів системи $\text{Ag}_{0,05}\text{Ga}_{0,05}\text{Ge}_{0,95}\text{S}_2\text{-Er}_2\text{S}_3$ не залежать від довжини і потужності хвилі збуджуючого світла (980 та 532 нм). В обох випадках виникає випромінювання пов'язане з переходом $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ всередині 4f-оболонки іона Er^{3+} . Використовуючи розклад кривих спектрів ФЛ на гаусові складові (рис. 4), були ідентифіковані основні максимуми випромінювання ФЛ іонів ербію. Вважаємо, що вузька смуга, яка знаходиться в околі 1539 нм, зумовлена прямим збудженням іонів Er^{3+} , що розміщені в матриці скла далеко від неоднорідностей. Три інші широкі смуги відповідальні за випромінювання іонів ербію, що знаходяться в області крупних структурних дефектів.

При збудженні стекол довжиною хвилі 532 нм, енергія фотонів передається як іонам Er^{3+} (переходи $^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^2\text{H}_{11/2}$), так і поглинається склоутворюючою матрицею. Нелінійна залежність ФЛ від потужності збудження (ПЗ), при введенні в сплав 0,27 ат.% Ер, зумовлена включенням нового каналу випромінювання, який пов'язаний із тими ж іонами ербію, але розташованими близько до КСД. Збільшення інтенсивності ФЛ при зміні довжини хвилі збудження з 532 на 980 нм пов'язано зі збільшенням поглинання енергії іонами Er^{3+} при резонансному збудженні світлом з ($\lambda_{36}=980$ нм) і частково більшими втратами енергії в матриці скла при збудженні ($\lambda_{36}=532$ нм).

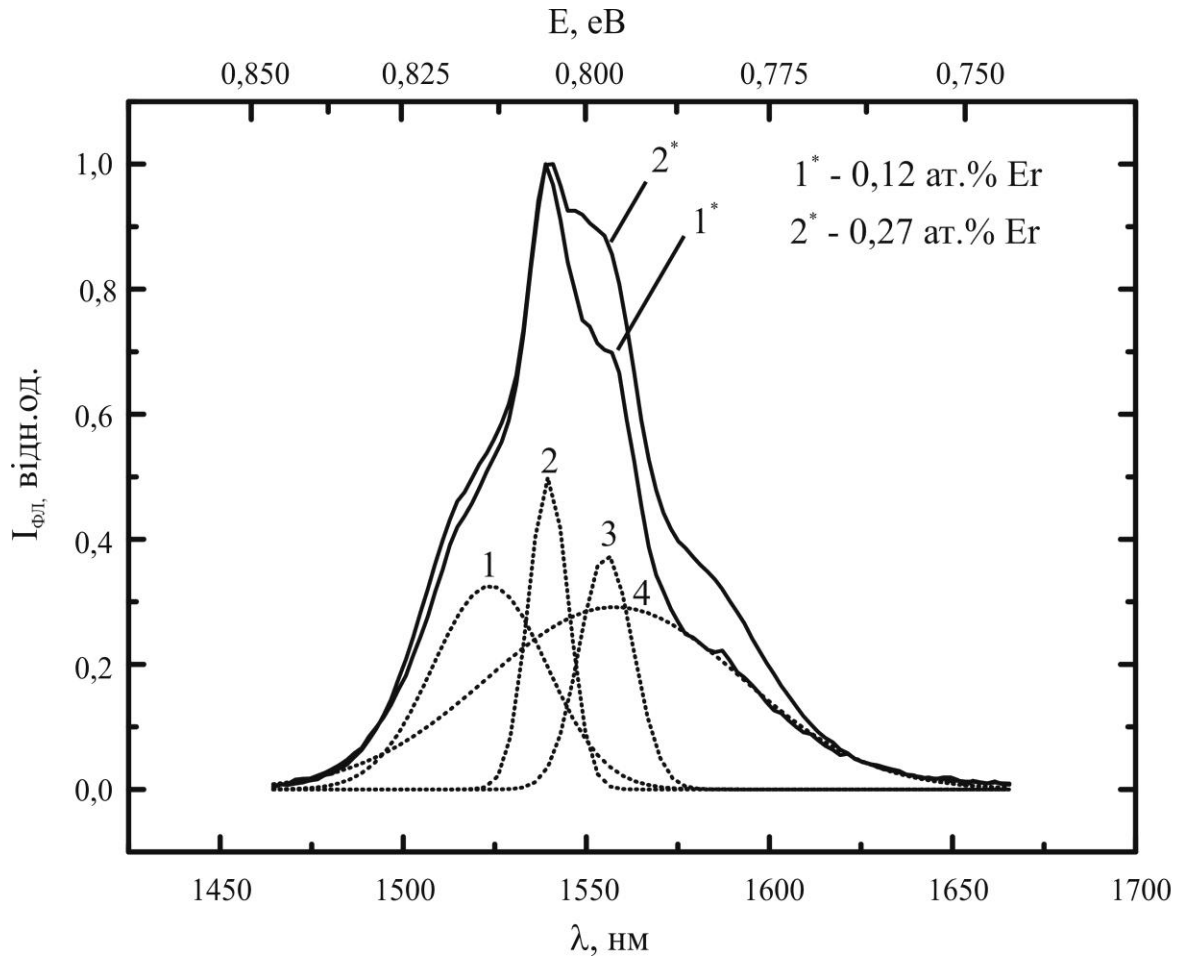


Рис. 4. Спектральні розподіли інтенсивності фотолюмінесценції стекел системи $\text{Ag}_{0.05}\text{Ga}_{0.05}\text{Ge}_{0.95}\text{S}_2\text{-Er}_2\text{S}_3$ з різною концентрацією легуючої домішки Er. Пунктирні криві показують розклад спектра стекла 1* на гаусові складові. Довжина хвилі збудження $\lambda_3=980$ нм. Температура вимірювання 298 К.

У халькогенідних сульфідних стеклах системи $\text{Ag}_{0.05}\text{Ga}_{0.05}\text{Ge}_{0.95}\text{S}_2\text{-Er}_2\text{S}_3$, при збудженні світлом з $\lambda_{36}=980$ нм, спостерігається добре ідентифікована антистоксівська люмінесценція (рис. 5). Максимум з $\lambda_m=851$ нм пов'язаний з переходом $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$, за інтенсивну люмінесценцію з $\lambda_m=657$ нм, відповідальні переходи $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$, а за смугу з $\lambda_m=520$ нм відповідальні переходи $^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ в неповністю заповненій 4f-оболонці іонів Er^{3+} . Як бачимо, лінії внутріцентрної люмінесценції є вузькими, що відрізняє їх від спостережуваного нами максимуму з $\lambda_m=770$ нм. Цей максимум антистоксової люмінесценції появляється тільки в найбільш легованих стеклах (0,27 ат.% Er). Тому можна припустити, він пов'язаний з крупними дефектними центрами, що є в даному склі і які візуально спостерігались нами.

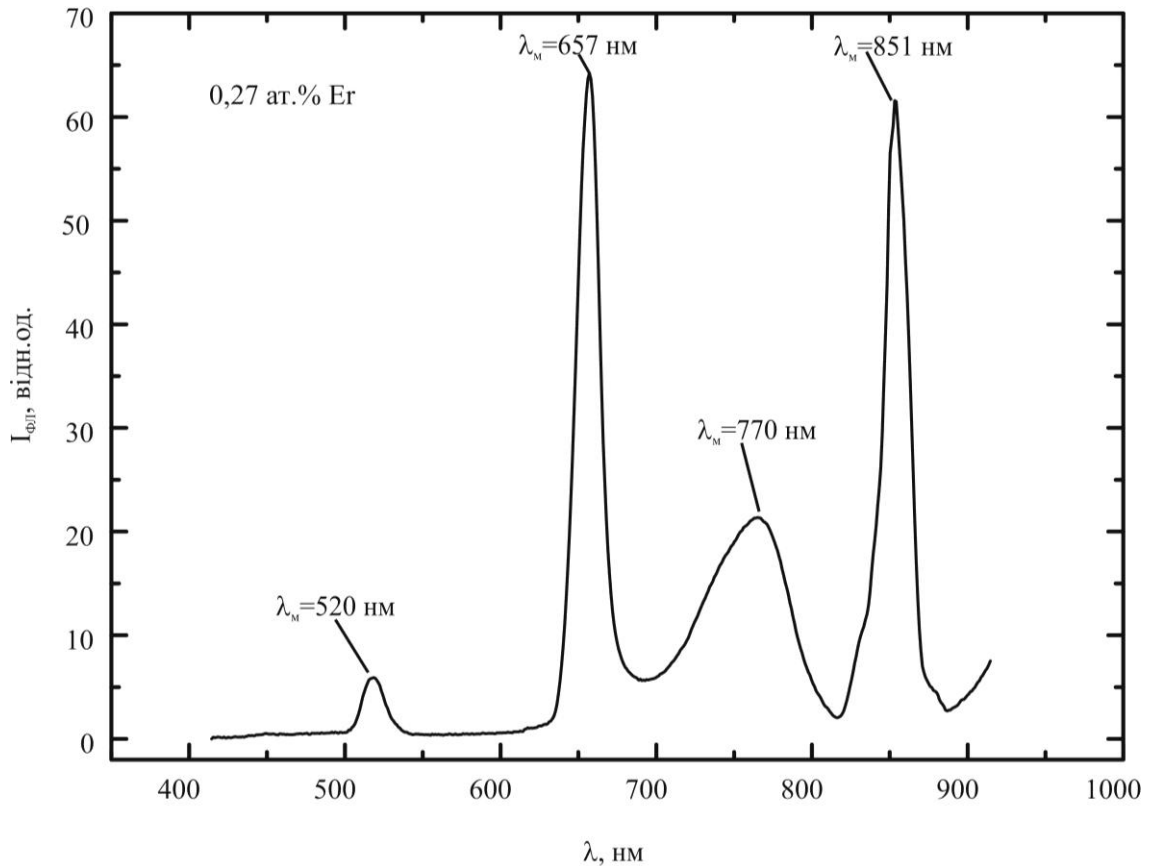


Рис. 5. Спектральний розподіл інтенсивності антистоксової фотолюмінесценції стекол системи $\text{Ag}_{0.05}\text{Ga}_{0.05}\text{Ge}_{0.95}\text{S}_2\text{-Er}_2\text{S}_3$ з концентрацією легуючої домішки 0,27 ат.% Er. Довжина хвилі збудження $\lambda_{30}=980$ нм. Температура вимірювання 298 К.

Нами було показано, що в сильно дефектних халькогенідних монокристалічних напівпровідниках групи $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$, до яких відноситься CdS , опромінений швидкими реакторними нейтронами ($\Phi > 10^{18} \text{ см}^{-2}$), проявляються властивості, характерні для склоподібних і аморфних сполук. Перш за все це стосується фундаментальних переходів на краю смуги власного поглинання світла (КП), який описується правилом Урбаха. Однак, незважаючи на різну природу порушення періодичності потенціальної енергії електрона в дефектних кристалічних тілах і стеклах, характер оптичних електронних переходів в області КП однаковий, про що свідчить виконання правила Урбаха для цих двох систем. Але при цьому в склоподібних речовинах параметр Δ , який визначає розмиття і нахил КП, не залежить від температури, тоді як в дефектних кристалах він зростає зі збільшенням температури. Таке зростання зумовлене додатковою іонізацією дефектних центрів і, відповідно, зміною величини випадкового електричного поля та пов'язаного з ним потенціалу в дефектних кристалічних напівпровідниках.

ВИСНОВКИ

1. На основі експериментальних кривих інтенсивностей розсіювання рентгенівських променів за допомогою інтегрального перетворення Фур'є

розраховано функції радіального розподілу $G(r)$ атомної густини в стеклах дисульфиду германію GeS_2 , модифікованих добавками важких металів (HgS). Показано, що основними структурними одиницями склоподібних сплавів системи $\text{HgS}_x\text{-GeS}_{2(100-x)}$ ($x < 50$ мол.% HgS) є тетраедри GeS_4 . Визначено відстані між атомами Ge-S і S-S в стеклах, які виявилися рівними 2,22 і 3,24 Å відповідно. Встановлено розрихляючу дію модифікатора HgS . Показано, що в аморфній матриці сплаву $\text{HgS}_{(50)}\text{-GeS}_{2(50)}$ дисперговані неоднорідності на основі потрійної сполуки Hg_4GeS_6 .

2. Основними структурними елементами склоподібних сплавів $\text{HgSe}_x\text{-GeSe}_{2(100-x)}$ ($x \leq 50$ мол.% HgSe) при максимальній кількості модифікатора ($x=50$) є мікрообласті потрійної сполуки Hg_2GeSe_4 . На основі дослідження малокутового розсіювання рентгенівських променів було визначено розмірність нановключень, які присутні в сплаві.

3. За допомогою дифракції рентгенівських променів досліджена структура склоподібних сплавів системи $\text{AgGaSe}_2 + \text{GeS}_2 \rightleftharpoons \text{AgGaS}_2 + \text{GeSe}_2$ в залежності від співвідношення вмісту Se і S , при незмінному вмістові атомів Ag , Ga , Ge . На основі розрахованих функцій $G(r)$ визначені міжатомні відстані в межах першої та другої координаційних сфер. Показано, що домінуючими структурними одиницями в сплавах системи $\text{AgGaSe}_2 + \text{GeS}_2 \rightleftharpoons \text{AgGaS}_2 + \text{GeSe}_2$ є тетраедри GeS_4 . Збільшення вмісту Se веде до розрихлення структури, послаблення взаємодії між Ge-S і посилення взаємозв'язків Ge-Se .

4. У халькогенідних склоподібних сплавах системи $\text{HgS-Ga}_2\text{S}_3\text{-GeS}_2$ край смуги власного поглинання, як і в інших неупорядкованих системах, добре описується правилом Урбаха. На основі аналізу КП була оцінена ширина енергетичної щілини E_g залежно від компонентного складу досліджуваної системи та вмісту модифікатора. Помітні зміни E_g спостерігались при вмістові модифікаторів HgS і Ga_2S_3 більшому ~ 20 мол.%. З аналізу оптичних властивостей всіх досліджених склоподібних сплавів системи $\text{HgS-Ga}_2\text{S}_3\text{-GeS}_2$ встановлено, що в області концентрації модифікаторів $\sim 25\text{-}40$ мол.% ($\text{HgS} + \text{Ga}_2\text{S}_3$) мають місце найбільш впорядковані сплави з найменшим значенням $\Delta = 0,10\text{-}0,14$ eV, що характеризує статичну неупорядкованість системи. При цьому ж складові стекло спостерігається найменше поглинання в домішковій області, яка відповідає вікну пропускання світла стеклами.

5. Для сплавів системи $\text{AgGaSe}_2 + \text{GeS}_2 \rightleftharpoons \text{AgGaS}_2 + \text{GeSe}_2$ при заміні S на Se відбувається поступове зменшення ширини енергетичної щілини. Зразки даної системи при збудженні світлом з області власних переходів проявляють низькотемпературну люмінесценцію ($T=80$ K) з єдиним в інфрачервоній частині спектра розмитим максимумом ($\lambda_m = 1150\text{-}1180$ nm), який зумовлений рекомбінаційними переходами електронів на локалізовані дефектні стани біля середини енергетичної щілини, що добре узгоджується з моделлю Девіса і Мотта.

6. У склоподібних ербійвмісних сплавах системи $\text{Er}_2\text{Se}_3\text{-Ga}_2\text{Se}_3\text{-GeSe}_2$ встановлені характерні електронні переходи у частковозаповненій внутрішній 4f-оболонці іона Er^{3+} , відповідальні за максимуми поглинання світла: 805 nm ($^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$), 980 nm ($^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$), 1506-1528 nm ($^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$), розщепленого

локальним електричним полем матриці скла, і максимум люмінесценції 1530 нм ($^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$). Відсутність антистоксової люмінесценції, при збудженні світлом $\lambda_{36}=980$ нм, пояснюється потраплянням збудженого стану $^4F_{7/2}$ іона Er^{3+} в зону провідності матриці скла.

7. У сплавах системи $Er_2Se_3-Ga_2Se_3-GeSe_2$ з великим вмістом ербію, виникає скупчення атомів Ер з лінійними розмірами $\sim 10-15$ мкм, які за рахунок кооперативних ап-конверсійних переходів або крос-релаксаційного гасіння ведуть до зменшення внутріцентрної люмінесценції.

8. Досліджені активовані Ер спектри фотолюмінесценції склоподібних сплавів системи $Ag_{0.05}Ga_{0.05}Ge_{0.95}S_2-Er_2S_3$ з найбільш широкими вікнами пропускання світла в порівнянні з іншими стеклами цієї ж системи. Використовуючи розклад кривих спектрів ФЛ на гаусові складові, були визначені основні максимуми випромінювання ФЛ іонів Er^{3+} . Виявлено вплив неоднорідностей матриці скла на положення, інтенсивність і напівширину максимумів люмінесценції.

9. Показано, що для одержання антистоксівської люмінесценції необхідні ербійвмісні халькогенідні стекла з шириною енергетичної щілини матриці скла більшою $\sim 2,5$ еВ. При цьому енергетичний рівень $^4F_{7/2}$ іона Er^{3+} , перехід з якого на нижчі стани веде до появи антистоксівської люмінесценції, знаходиться в енергетичній щілині скла. Такому критерію відповідають сульфідні стекла системи $Ag_{0.05}Ga_{0.05}Ge_{0.95}S_2-Er_2S_3$. Встановлено характер переходів, пов'язаних з антистоксівською люмінесценцією.

10. Незважаючи на різну природу порушення періодичності потенціальної енергії електрона в дефектних кристалічних тілах і стеклах, характер оптичних електронних переходів в області власного поглинання світла однаковий, про що свідчить виконання правила Урбаха для цих двох систем. Але при цьому в склоподібних речовинах параметр Δ , який визначає розмиття і нахил КП, не залежить від температури, тоді як в дефектних кристалах він зростає. Таке зростання зумовлене додатковою іонізацією дефектних центрів і, відповідно, зміною величини випадкового електричного поля та пов'язаного з ним потенціалу в дефектних кристалічних напівпровідниках.

СПИСОК ОСНОВНИХ ДРУКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Особливості оптичного поглинання та електропровідності склоподібних сплавів $HgS-GeS_2$ / В. В. Галян, О. В. Парасюк, А. Г. Кевшин, Г. Є. Давидюк, А. А. Федонюк, І. І. Мазурець, В. І. Пехньо // Наук. вісн. Волин. держ. ун-ту ім. Лесі Українки. Фіз.-мат. науки. – 2005. – № 7. – С. 25–29.

Особистий внесок здобувача: підготовка зразків до вимірювання, дослідження і аналіз спектрів поглинання світла та електропровідності склоподібних сплавів $HgS-GeS_2$.

2. Одержання і дослідження фізичних властивостей монокристалічних сполук Cu_2CdGeS_4 і Cu_2CdSnS_4 / Г. Є. Давидюк, І. Д. Олексюк, О. В. Парасюк, Л. В. Піскач,

С. А. Семенюк, А. Г. Кевшин, В. І. Пехньо // Наук. вісн. Волин. держ. ун-ту ім. Лесі Українки. Фіз.-мат. науки. – 2005. – № 1. – С. 25–29.

Особистий внесок здобувача: підготовка зразків до вимірювання, обробка результатів експерименту.

3. The structure of glassy HgS-GeS_2 / V. V. Halyan, H. Ye. Davydyuk, O. V. Parasyuk, A. H. Kevshyn // Semiconductor physics, quantum electronics & optoelectronics. – 2005. – Vol. 8, № 4. – P. 35–37.

Особистий внесок здобувача: підготовка зразків до вимірювання, розрахунок структурних параметрів склоподібних сплавів системи HgS-GeS_2 .

4. Нанорозмірні неоднорідності в склоподібних сплавах HgX-GeX_2 (X – S, Se) / А. Г. Кевшин, Г. Є. Давидюк, В. В. Галян, Ю. Когут, І. І. Петрусь // Наук. вісн. Волин. держ. ун-ту ім. Лесі Українки. Фіз. науки. – 2006. – № 4. – С. 201–204.

Особистий внесок здобувача: підготовка зразків до вимірювання, розрахунок структурних параметрів склоподібних сплавів системи HgS-GeS_2 .

5. Залежність структури склоподібних сплавів $\text{AgGaSe}_2+\text{GeS}_2 \Leftrightarrow \text{AgGaS}_2+\text{GeSe}_2$ від співвідношення вмісту S і Se при незмінному процентному складі всіх інших елементів сплаву / В. В. Галян, М. Шевчук, Г. Є. Давидюк, І. Д. Олексюк, А. Г. Кевшин, С. В. Воронюк // Наук. вісн. Волин. держ. ун-ту ім. Лесі Українки. Фіз. науки. – 2007. – № 6. – С. 8–13.

Особистий внесок здобувача: підготовка зразків до вимірювання, розрахунок структурних параметрів склоподібних сплавів системи $\text{AgGaSe}_2+\text{GeS}_2 \Leftrightarrow \text{AgGaS}_2+\text{GeSe}_2$.

6. Утворення дефектних комплексів і їх відпал у нейтронно опромінених спеціально нелегованих Cu монокристалах CdS / Г. Є. Давидюк, В. В. Божко, М. С. Богданюк, Г. Л. Мирончук, Л. В. Булатецька, А. Г. Кевшин // Наук. вісн. Волин. держ. ун-ту ім. Лесі Українки. Фіз. науки. – 2007. – № 16. – С. 57–62.

Особистий внесок здобувача: підготовка зразків до вимірювання, проведення відпалу опромінених кристалів, обговорення результатів дослідження.

7. Особенности оптических и фотоэлектрических свойств специально легированных и легированных Cu монокристаллов CdS / Г. Е. Давидюк, В. В. Божко, Г. Л. Мирончук, Л. В. Булатецкая, А. Г. Кевшин // Физика и техника полупроводников. – 2008. – Т. 42, № 4. – С. 399 – 403.

Особистий внесок здобувача: підготовка зразків до вимірювання, зняття спектрального розподілу фотопровідності, відпал нейтронно опромінених зразків, участь в обговоренні результатів.

8. Роль ефектів структурного розупорядкування монокристалів CdS , викликаних нейтронною радіацією / Г. Є. Давидюк, В. В. Галян, А. Г. Кевшин, В. С. Манжара, В. Кажукаускас // Наук. вісн. Волин. нац. ун-ту ім. Лесі Українки. Фіз. науки. – 2008. – № 9. – С. 19–28.

Особистий внесок здобувача: підготовка зразків до вимірювання, обробка результатів вимірювання, визначення характеристичної енергії, обговорення результатів.

9. Вплив модифікаторів (HgS , Ga_2S_3) на оптичні властивості GeS_2 / А. Г. Кевшин, В. В. Галян, Г. Є. Давидюк, О. В. Парасюк, І. І. Мазурець // Наук. вісн. Волин. нац. ун-ту ім. Лесі Українки. Фіз. науки. – 2008. – № 18. – С. 26–32.

Особистий внесок здобувача: підготовка зразків до вимірювання, дослідження і аналіз спектрів поглинання світла.

10. Особенности механизма дефектообразования в монокристаллах CdS при облучении большими дозами быстрых реакторных нейтронов / Г. Е. Давидюк, А. Г. Кевшин, В. В. Божко, В. В. Галян // Физика и техника полупроводников. – 2009. – Т. 43, № 11. – С. 1441–1446.

Особистий внесок здобувача: дослідження спектрів фотолюмінесценції відпалених зразків, обговорення експериментальних результатів.

11. Спектры поглощения и излучения стеклообразных сплавов $(\text{Er}_2\text{Se}_3)_x-(20 \text{ мол. \% } \text{Ga}_2\text{Se}_3-80 \text{ мол. \% } \text{GeSe}_2)_{(100-x)}(0,1 \text{ мол. \% } \leq x \leq 2,0 \text{ мол. \%})$ / Г. Е. Давидюк, А. Г. Кевшин, В. В. Галян, О. В. Парасюк, Ю. Н. Когут // Наук. вісн. Волин. нац. ун-ту ім. Лесі Українки. Фіз. науки. – 2009. – № 18. – С. 25–33.

Особистий внесок здобувача: підготовка зразків до вимірювання, дослідження і аналіз спектрів поглинання світла та фотолюмінесценції склоподібних сплавів $\text{Er}_2\text{Se}_3\text{-Ga}_2\text{Se}_3\text{-GeSe}_2$.

12. Photoluminescence in Er-doped $\text{AgGaS}_2\text{-GeS}_2$ glasses / V. V. Halyan, A. H. Kevshyn, Yu. M. Kogut, G. Ye. Davydyuk, M. V. Shevchuk, V. Kažukauskas, A. Ziminskij // Phys. Status Solidi (c). – 2009. – Vol. 6. – P. 2810–2813.

Особистий внесок здобувача: підготовка зразків до вимірювання, дослідження і аналіз спектрів поглинання світла та фотолюмінесценції склоподібних сплавів $\text{AgGaS}_2\text{-GeS}_2$, участь у створенні моделі дефектних комплексів, відповідальних за основні параметри фотолюмінесценції.

13. Glass formation region and X-ray analysis of the glassy alloys in $\text{AgGaSe}_2+\text{GeS}_2 \Leftrightarrow \text{AgGaS}_2+\text{GeSe}_2$ system / V. V. Halyan, M. V. Shevchuk, G. Ye. Davydyuk, S. V. Voronyuk, A. H. Kevshyn, V. V. Bulatetsky // Semiconductor physics, quantum electronics & optoelectronics. – 2009. – Vol. 12, № 2. – P. 138–142.

Особистий внесок здобувача: підготовка зразків до вимірювання, розрахунок структурних параметрів склоподібних сплавів системи $\text{AgGaSe}_2+\text{GeS}_2 \Leftrightarrow \text{AgGaS}_2+\text{GeSe}_2$.

14. Концентрационная зависимость оптических свойств стеклообразных сплавов системы $\text{HgS-Ga}_2\text{S}_3\text{-GeS}_2$ / А. Г. Кевшин, В. В. Галян, Г. Е. Давидюк, О. В. Парасюк, И. И. Мазурець // Физика и химия стекла. – 2010. – Т. 36, № 1. – С. 37–43.

Особистий внесок здобувача: підготовка зразків до вимірювання, дослідження і аналіз спектрів поглинання світла склоподібних сплавів системи $\text{HgS-Ga}_2\text{S}_3\text{-GeS}_2$.

15. Оптичне поглинання і фотолюмінісценція склоподібних сплавів системи $\text{Er}_2\text{Se}_3\text{-Ga}_2\text{Se}_3\text{-GeSe}_2$ / Г. Є. Давидюк, В. В. Галян, О. В. Парасюк, А. Г. Кевшин, Ю. Когут // Фізика і хімія твердого тіла. – 2010. – Т. 11, № 1. – С. 68–71.

Особистий внесок здобувача: підготовка зразків до вимірювання, дослідження спектрів фотолюмінесценції.

16. Влияние дефектов, образованных быстрыми реакторными нейтронами, на экситонные спектры люминесценции монокристаллов сульфида кадмия / Г. Е. Давидюк, Н. С. Богданюк, В. В. Божко, А. Г. Кевшин, В. С. Манжара, В. Кажукаускас // Физика и техника полупроводников. – 2010. – Т. 44, № 9. – С. 1189–1193.

Особистий внесок здобувача: обробка поверхні зразків, вимірювання спектрів фотолюмінесценції при 77 К, обговорення експериментальних результатів.

17. Вплив вмісту Ер на ширину смуги фотолюмінісценції в стеклах $\text{Ag}_{0.05}\text{Ga}_{0.05}\text{Ge}_{0.95}\text{S}_2\text{--Er}_2\text{S}_3$ / В. В. Галян, А. Г. Кевшин, Г. Є. Давидюк, М. В. Шевчук, С. В. Воронюк // Укр. фіз. журн. – 2010. – Т. 55, № 12. – С. 1278–1282.

Особистий внесок здобувача: підготовка зразків до вимірювання, дослідження і аналіз спектрів фотолюмінесценції склоподібних сплавів, участь у створенні моделі дефектних комплексів, відповідальних за основні параметри фотолюмінесценції.

18. Вплив Cu_2Se на оптичні та електрофізичні властивості склоподібних сплавів $\text{HgSe} - \text{GeSe}_2$ / А. Г. Кевшин, О. М. Марчук, В. В. Галян, Г. Е. Давидюк, Н. А. Головіна, А. А. Федонюк // Релаксацийні, нелінійні й акустооптичні процеси та матеріали РНАОПМ'2006 : матеріали III Міжнар. конф., 6-10 верес. 2006 р., м. Луцьк – Шацькі озера, Україна. – Луцьк : РВВ „Вежа” Волин. держ. ун-ту ім. Лесі Українки, 2006. – С. 121.

19. Рентгеноструктурный анализ стеклообразных сплавов системы $\text{GeS}_2\text{--AgGaS}_2\text{--AgGaSe}_2\text{--GeSe}_2$ / В. В. Галян, Г. Е. Давидюк, Н. В. Шевчук, А. Г. Кевшин, Ю. Когут // Аморфные и микрокристаллические полупроводники : V Междунар. конф., 19-21 июня 2006 г., Санкт-Петербург, Россия : сб. трудов. – СПб. : Политехн. ун-т, 2006. – С. 162.

20. ІЧ-фотолюмінесценція та спектр збудження в склоподібних сплавах системи $\text{Er}_2\text{Se}_3\text{--Ga}_2\text{Se}_3\text{--GeSe}_2$ / В. В. Галян, Г. Є. Давидюк, О. В. Парасюк, А. Г. Кевшин, Ю. Когут // III Українська наукова конференція з фізики напівпровідників УНКФН-3, 17-22 черв. 2007 р., м. Одеса, Україна : тези доп. – О. : Астропринт, 2007. – С. 91.

21. Особливості оптичного поглинання та фотолюмінісценції в склоподібних сплавах системи $\text{Er}_2\text{Se}_3\text{--Ga}_2\text{Se}_3\text{--GeSe}_2$ / В. В. Галян, Г. Є. Давидюк, О. В. Парасюк, А. Г. Кевшин, Ю. Когут // Фізичні явища в твердих тілах : матеріали 8-ої Міжн. конф., 11-13 груд. 2007 р., м. Харків, Україна. – Х. : Харків. нац. ун-т ім. В. Н. Каразіна, 2007. – С. 120.

22. Кевшин А. Г. Вплив нейтронної радіації на електричні і фотоелектричні параметри монокристалів сульфід кадмію / А. Г. Кевшин, Г. Є. Давидюк, В. В. Галян // Релаксацийні, нелінійні й акустооптичні процеси та матеріали РНАОПМ'2008 : матеріали 4-ої Міжнар. наук. конф., 1-5 трав. 2008 р., м. Луцьк – Шацькі озера, Україна. – Луцьк : РВВ „Вежа” Волин. нац. ун-ту ім. Лесі Українки, 2008. – С. 109–111.

23. Оптическое поглощение и фотолюминисценция стеклообразных сплавов системы $\text{Er}_2\text{Se}_3\text{--Ga}_2\text{Se}_3\text{--GeSe}_2$ / В. В. Галян, Г. Е. Давидюк, О. В. Парасюк, А. Г. Кевшин, Ю. Когут // Аморфные и микрокристаллические полупроводники : VI

Международ. конф., 7-9 июля 2008 г., Санкт-Петербург, Россия : сб. трудов. – СПб. : Политехн. ун-т., 2008. – С. 221.

24. Кевшин А. Г. Особливості центрів люмінесценції в склоподібних сплавах $\text{Er}_2\text{Se}_3\text{-Ga}_2\text{Se}_3\text{-GeSe}_2$ / А. Г. Кевшин, В. В. Галян // Волинь очима молодих науковців: минуле, сучасне, майбутнє : матеріали II Міжнар. наук.-практ. конф. аспірантів і студентів, 16-17 квіт. 2008 р., м. Луцьк, Україна. – РВВ „Вежа” Волин. нац. ун-ту ім. Лесі Українки, 2008. – Т. 2. – С. 77.

25. Особливості впливу нейтронної радіації на електричні, оптичні і фотоелектричні параметри спеціально нелегованих монокристалів сульфиду кадмію / А. Г. Кевшин, Г. Є. Давидюк, В. В. Галян, В. С. Манжара, В. Кажукаускас // Актуальні проблеми фізики напівпровідників : VI Міжнар. шк.-конф., 23-26 верес., 2008 р., м. Дрогобич, Україна : тези доп. – Дрогобич : Дрогобиц. держ. пед. ун-т ім. Івана Франка, 2008. – С. 170–171.

26. Порівняння люмінесцентних властивостей сульфідних та селенідних склоподібних сплавів активованих ербієм / В. В. Галян, Г. Є. Давидюк, О. В. Парасюк, М. В. Шевчук, А. Г. Кевшин, Ю. Когут // Фізика неупорядкованих систем : матеріали IV Міжнар. наук. конф., 14-16 жовт. 2008 р., м. Львів, Україна. – Львів : Львів. нац. ун-т ім. І. Франка, 2008. – С. 117–118.

27. Особливості фотолюмінесценції іонів Er^{3+} в склоподібних сплавах $\text{AgGaS}_2\text{-GeS}_2$ / Г. Є. Давидюк, В. В. Галян, О. В. Парасюк, А. Г. Кевшин, М. В. Шевчук // Фізика і технологія тонких плівок та наносистем : матеріали XII Міжнар. конф. МКФТТП-XII, 18-23 трав. 2009 р., м. Івано-Франківськ, Україна. – Івано-Франківськ : „Плай” ЦІТ Прикарпат. нац. ун-ту ім. В. Стефаника, 2009. – Т. 2. – С. 158–159.

28. Photoluminescence in Er-doped $\text{AgGaS}_2\text{-GeS}_2$ glasses / V. V. Halyan, A. H. Kevshyn, Yu. M. Kogut, G. Ye. Davydyuk, M. V. Shevchuk, V. Kažukauskas, A. Ziminskij // 15th Semiconduction and Insulating Materials Conference, 15-19 June 2009, c. Vilnius, Lithuania : programme and abstracts. – Vilnius : Universitas Vilnensis, 2009. – P. 103.

29. Influence of Er content on width of the photoluminescence band in $\text{Ag}_{0.05}\text{Ga}_{0.05}\text{Ge}_{0.95}\text{S}_2\text{-Er}_2\text{S}_3$ glasses / A. H. Kevshyn, V. V. Halyan, G. Ye. Davydyuk, M. V. Shevchuk, S. V. Voronyuk // Комп'ютери в електроніці: наукові дослідження та навчальний процес : І-ша Всеукр. наук.-практ. конф., 17-20 верес. 2009 р., м. Львів – Чинадієво, Україна : програма і зб. тез. – Львів : Львів. нац. ун-т ім. І. Франка, 2009. – С. 111–112.

30. Вплив довжини хвилі і потужності збудження на спектри люмінесценції сплавів системи $\text{Ag}_{0.05}\text{Ga}_{0.05}\text{Ge}_{0.95}\text{S}_2\text{-Er}_2\text{S}_3$ / В. В. Галян, А. Г. Кевшин, Г. Є. Давидюк, М. В. Шевчук, С. В. Воронюк // Релаксаційні, нелінійні й акустооптичні процеси та матеріали РНАОПМ'2010 : матеріали V Міжнар. наук. конф., 1-5 черв. 2010 р., м. Луцьк – Шацькі озера, Україна. – Луцьк : Волин. нац. ун-ту ім. Лесі Українки, 2010. – С. 89–90.

31. Кевшин А. Г. Антистоксівська люмінесценція в Er вмісних халькогенідних стеклах $\text{Ag}_{0.05}\text{Ga}_{0.05}\text{Ge}_{0.95}\text{S}_2\text{-Er}_2\text{S}_3$ / А. Г. Кевшин // Фізика і хімія твердого тіла. Стан, досягнення і перспективи : Всеукр. конф. молодих вчених, 20-21 жовт. 2010 р., м. Луцьк, Україна : тези доп. – Луцьк : Луцьк. нац. техн. ун-т, 2010. – С. 66–68.

АНОТАЦІЯ

Кевшин А.Г. Вплив домішок (HgX , Ga_2X_3 , Er_2X_3 , $\text{X}=\text{S}$, Se) на структуру та оптичні властивості халькогенідних стекол на базі GeX_2 . Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.10 – фізика напівпровідників і діелектриків. Волинський національний університет імені Лесі Українки, Луцьк, 2011 р.

Дисертація присвячена дослідженню структури та оптичних властивостей деяких халькогенідних стекол на базі GeX_2 ($\text{X}=\text{S}$, Se). Показано, що основними структурними елементами досліджуваних склоподібних сплавів є тетраедри $\text{GeX}_{4/2}$ ($\text{X}=\text{S}$, Se). Встановлено розрихляючу дію модифікатора та показано, що при великому його вмісті в аморфній матриці сплавів дисперговані неоднорідності.

В усіх досліджених халькогенідних склоподібних сплавах край смуги власного поглинання добре описується правилом Урбаха. На основі аналізу КП була оцінена ширина енергетичної щілини E_g залежно від компонентного складу досліджуваних систем і вмісту модифікатора.

Встановлено, що введення в матрицю стекол іонів ербію призводить до появи фотолюмінесценції, пов'язаної з електронними переходами у частковозаповненій внутрішній 4f-оболонці іона Er^{3+} . Виявлено, що для одержання антистоксівської люмінесценції необхідні ербійвмісні халькогенідні стекла з шириною енергетичної щілини матриці скла більшою $\sim 2,5$ eV. Такому критерію відповідають сульфідні стекла системи $\text{Ag}_{0.05}\text{Ga}_{0.05}\text{Ge}_{0.95}\text{S}_2\text{-Er}_2\text{S}_3$.

Ключові слова: склоподібні сплави, оптичне поглинання, фотолюмінесценція, кластери дефектів.

АННОТАЦИЯ

Кевшин А.Г. Влияние примесей (HgX , Ga_2X_3 , Er_2X_3 , $\text{X}=\text{S}$, Se) на структуру и оптические свойства халькогенидных стекол на базе GeX_2 . Рукопись.

Диссертация на соискание научной степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.10 – физика полупроводников и диэлектриков. Волынский национальный университет имени Леси Украинки, Луцк, 2011.

Рентгенографическим методом исследованы стеклообразные сплавы системы HgX-GeX_2 ($\text{X}=\text{Se}$, S). Показано, что основными структурными элементами стеклообразных сплавов системы $\text{HgS}_x\text{-GeS}_{2(100-x)}$ ($x < 50$ мол.% HgS) есть тетраэдры $\text{GeS}_{4/2}$. Определены расстояния между атомами Ge-S и S-S в стеклах, которые оказались равными 2,22 и 3,24 Å соответственно. В образцах, которые находятся на границе области стеклообразования, выявлено неоднородности, сформированные на основе Hg_2GeSe_4 для селенидной и Hg_4GeS_6 для сульфидной систем.

С помощью дифракции рентгеновских лучей исследована структура стеклообразных сплавов системы $\text{AgGaSe}_2+\text{GeS}_2 \rightleftharpoons \text{AgGaS}_2+\text{GeSe}_2$ в зависимости от соотношения содержания Se и S при неизменном содержании атомов Ag , Ga , Ge .

Определены межатомные расстояния в пределах первой и второй координационных сфер. Показано, что доминирующими структурными группами в сплаве есть тетраэдры $\text{GeS}_{4/2}$.

По результатам исследований концентрационной зависимости оптических свойств стеклообразных сплавов системы $\text{HgS-Ga}_2\text{S}_3\text{-GeS}_2$ в спектральном диапазоне 2-2,9 эВ, оценена ширина энергетической щели стекол (E_g) и проанализирована её зависимость от содержания HgS и Ga_2S_3 . Спектральные зависимости $\alpha(h\nu)$ в стеклах данной системы в области собственного поглощения света описываются правилом Урбаха. В сплавах с ≥ 20 мол. % ($\text{HgS}+\text{Ga}_2\text{S}_3$) наблюдается некоторое упорядочение стекла и незначительное уменьшение ширины энергетической щели E_g , которое объясняется некоторыми изменениями ближнего порядка в расположении атомов, входящих в состав сплавов.

Установлено, что спектры оптического поглощения света стекол системы $\text{AgGaSe}_2+\text{GeS}_2 \rightleftharpoons \text{AgGaS}_2+\text{GeSe}_2$ в спектральном диапазоне 400-1000 нм при комнатной и азотной температурах описываются правилом Урбаха. Образцы данной системы при возбуждении светом из области собственных переходов проявляют низкотемпературную люминесценцию с единым в инфракрасной части спектра ($\lambda_m \approx 1150\text{-}1180$ нм) размытым максимумом, которому соответствуют рекомбинационные переходы электронов на локализованные дефектные состояния возле середины запрещенной зоны.

В стеклообразных сплавах системы $(\text{Er}_2\text{Se}_3)_x - (20 \text{ мол. \% } \text{Ga}_2\text{Se}_3 - 80 \text{ мол. \% } \text{GeSe}_2)_{(100-x)}$ ($X=0,1; 0,5; 1,0; 2,0$ мол. %) выявлены полосы поглощения в области длин волн: 805, 980, (1506-1528) нм, которые хорошо согласовываются с электронными переходами в частично заполненной 4f-оболочке иона Er^{3+} . Установлено существование люминесценции в области с максимумом $\lambda_m=1530$ нм, которая наиболее эффективно возбуждается светом с $\lambda_{\text{воз}}=980$ нм. При больших концентрациях атомов Er в стекле ($X>1$) образуются неоднородности (кластеры) с линейными размерами (10-15) мкм. Отсутствие антистоксовой люминесценции объясняется попаданием возбужденного состояния $^4F_{7/2}$ иона Er^{3+} в зону проводимости матрицы стекла.

Исследования спектров люминесценции стекол системы $\text{Ag}_{0.05}\text{Ga}_{0.05}\text{Ge}_{0.95}\text{S}_2\text{-Er}_2\text{S}_3$ длинами волн 532 и 980 нм показали, что обе возбуждающие длины волн приводят к излучательному переходу $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ внутри 4f-оболочки иона Er^{3+} . Спектральные кривые излучения можно разложить на 4 гауссовы составляющие. Узкая подполоса, находящаяся около 1539 нм, обусловлена прямым возбуждением ионов Er^{3+} , которые расположены в матрице стекла вдали от неоднородностей. За три другие широкие подполосы ответственны ионы Er^{3+} , находящиеся в области крупных структурных дефектов. Стекла данной системы при возбуждении светом $\lambda_{\text{воз}}=980$ нм хорошо проявляют антистоксовую люминесценцию.

Установлено, что несмотря на различную природу нарушения периодичности потенциальной энергии электрона в дефектных кристаллических телах и стеклах, характер оптических электронных переходов в области собственного поглощения света одинаков, о чем свидетельствует выполнение правила Урбаха для этих двух

систем. Но при этом в стеклообразных веществах параметр Δ , определяющий размытие и наклон коэффициента поглощения, не зависит от температуры, тогда как в дефектных кристаллах он возрастает с увеличением температуры. Такой рост определен дополнительной ионизацией дефектных центров и, соответственно, изменением величины случайного электрического поля и связанного с ним потенциала в дефектных кристаллических полупроводниках.

Ключевые слова: стеклообразные сплавы, оптическое поглощение, правило Урбаха, фотолюминесценция, кластеры дефектов, энергетическая щель.

SUMMARY

Kevshyn A.H. Influence of impurities (HgX , Ga_2X_3 , Er_2X_3 , $\text{X}=\text{S}$, Se) on the structure and optical properties of chalcogenide glasses based on GeX_2 . Manuscript.

Ph.D. (Physics and Mathematics) thesis, specialization 01.04.10 - Physics of semiconductors and dielectrics. Lesya Ukrainka Volyn National University, Lutsk, 2011.

This dissertation is devoted to the study of the structure and optical properties of some chalcogenide glasses based on GeX_2 ($\text{X}=\text{S}$, Se). It was shown that the main structural elements of the investigated glassy alloys are $\text{GeX}_{4/2}$ ($\text{X}=\text{S}$, Se) tetrahedrons. Antibonding effect of the modifier was found and it was shown that heterogeneities are dispersed in the amorphous matrix of the alloys with large content of the modifier.

Band edge of intrinsic absorption in all investigated chalcogenide glassy alloys is well described by Urbach's rule. Based on analysis of the absorption coefficient the width of energy gap E_g depending on composition of the studied systems and the modifier content was estimated.

It was determined that introduction of erbium ions in the glass matrix leads to occurrence of photoluminescence associated with electron transitions in the partially filled internal 4f-shell of the Er^{3+} ion. It was found that the erbium-containing chalcogenide glasses with the width of energy gap of the glass matrix more than ~ 2.5 eV are necessary for obtaining of anti-Stokes luminescence. The $\text{Ag}_{0.05}\text{Ga}_{0.05}\text{Ge}_{0.95}\text{S}_2\text{-Er}_2\text{S}_3$ sulfide glasses conform with this criterion.

Key words: glassy alloys, optical absorption, photoluminescence, clusters of defects.