

УДК 544.236.2

Олексеюк І.Д., д.х.н., проф.; Івашенко І.А., к.х.н., доц.;
Данилюк І.В., к.х.н., ст. викл.; Галян В.В., к.фіз.-мат.н., доц.;
Кевшин А.Г., к.фіз.-мат.н., доц.; Тищенко П.В., асп.

СКЛОУТВОРЕННЯ В КВАЗІПОТРІЙНІЙ СИСТЕМІ $\text{La}_2\text{S}_3\text{--Er}_2\text{S}_3\text{--Ga}_2\text{S}_3$ ТА ВЛАСТИВОСТІ СТЕКОЛ

Східноєвропейський національний університет імені Лесі Українки,
43025 м. Луцьк, просп. Воли, 13; e-mail: inna.ivashchenko@gmail.com

З часу своєї появи, склоподібні напівпровідники знайшли широке практичне застосування, оскільки володіють, в деяких випадках, властивостями, не гіршими кристалічних. Враховуючи простішу технологію їх отримання, складають серйозну конкуренцію кристалічним напівпровідникам. У досліджуваній системі Ga_2S_3 виступає склоутворювачем, тобто речовиною, яка у склоподібному стані утворює неупорядковану сітку, а La_2S_3 і Er_2S_3 відіграють роль модифікуючих добавок.

Діаграма стану системи $\text{La}_2\text{S}_3\text{--Ga}_2\text{S}_3$ подана в роботі [1] (рис. 1).

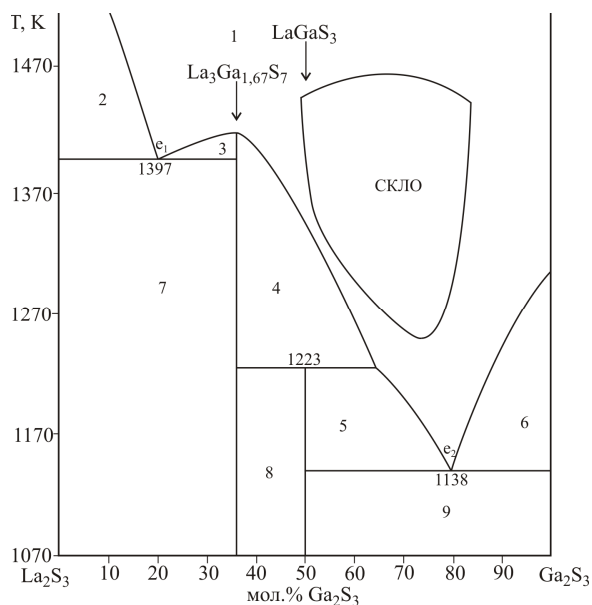


Рис. 1. Діаграма стану системи $\text{La}_2\text{S}_3\text{--Ga}_2\text{S}_3$ [1]:

1 – L, 2 – L+ La_2S_3 , 3, 4 – L+ $\text{La}_3\text{Ga}_{1,67}\text{S}_7$,
5 – L+ LaGaS_3 , 6 – L+ Ga_2S_3 , 7 – La_2S_3 + $\text{La}_3\text{Ga}_{1,67}\text{S}_7$,
8 – LaGaS_3 + $\text{La}_3\text{Ga}_{1,67}\text{S}_7$, 9 – Ga_2S_3 + LaGaS_3 .

В системі існують дві сполуки $\text{La}_3\text{Ga}_{1,67}\text{S}_7$ та LaGaS_3 . $\text{La}_3\text{Ga}_{1,67}\text{S}_7$ плавиться

конгруентно при 1423 К та кристалізується в гексагональній сингонії, пр. гр. $R\bar{6}_3$, $a=1,015$ нм, $c=0,608$ нм [2]. LaGaS_3 утворюється при 1223 К за перитектичною реакцією $\text{Lp}+\text{La}_3\text{Ga}_{1,67}\text{S}_7\leftrightarrow\text{LaGaS}_3$ та кристалізується в моноклінній сингонії, пр. гр. $P2_1/c$, $a=1,517(8)$ нм, $b=1,056(4)$ нм, $c=1,282(6)$ нм, $\beta=137,70^\circ$ [3]. В системі виявлені дві евтектичні точки з координатами 20 мол.% Ga_2S_3 , 1397 К (e_1) і 80 мол.% Ga_2S_3 , 1138 К (e_2), яким відповідають нонваріантні процеси $\text{Le}_1\leftrightarrow\text{La}_2\text{S}_3+\text{La}_3\text{Ga}_{1,67}\text{S}_7$ та $\text{Le}_2\leftrightarrow\text{LaGaS}_3+\text{Ga}_2\text{S}_3$.

Явище склоутворення на основі халькогенідів рідкоземельних елементів вперше було зафіксоване в роботах [4-6]. Сульфіди РЗМ не є склоутворювачами, проте вони здатні утворювати стекла із такими халькогенідами, як Ga_2S_3 , Al_2S_3 , GeSe_2 , As_2S_3 . В системах $\text{Ln}_2\text{S}_3\text{--Ga}_2\text{S}_3$ утворюються стекла, які містять РЗМ від La до Er та Y (рис. 2) [6].

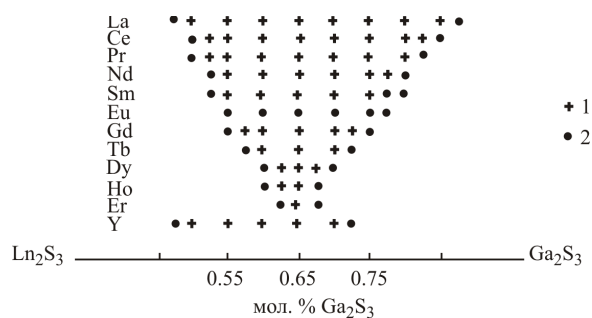


Рис. 2. Склоутворення у системах $\text{Ln}_2\text{S}_3\text{--Ga}_2\text{S}_3$ (1 – скло, 2 – склокристали) [6].

Область склоутворення в системі $\text{La}_2\text{S}_3\text{--Ga}_2\text{S}_3$ складає 50-85 мол.% Ga_2S_3 . Згідно діаграми стану системи $\text{La}_2\text{S}_3\text{--Ga}_2\text{S}_3$ (рис. 1.) область склоутворення дещо вужча. Її розміри залежать від температури

загартовування, наявності евтектик і утворення тернарних сполук. Термічні параметри скла складу $\text{La}_2\text{Ga}_{3,6}\text{S}_{8,4}$ наступні: $T_g=893\text{ K}$, $T_{кр.}=948\text{ K}$, $T_{евт.}=1138\text{ K}$ (де T_g – температура склування, $T_{кр.}$ – температура кристалізації, $T_{евт.}$ – евтектична температура).

Вищерозглянуті халькогенідні стекла використовують як матеріали для перемикачів та карт пам'яті в комп'ютерній техніці, в акустооптичних приладах, в електрофотографії, телевізійній апаратурі, мікроелектроніці, такі як фото-, електро- та рентгенорезистори [7, 8], для модуляції лазерного випромінювання, що застосовується у хірургії. Зокрема, лазери з довжиною хвилі випромінювання 2,9 мкм, Er:YAG (Er:Y₃Al₅O₁₂), особливо часто застосовуються у щелепо-лицевій хірургії та урології. Потреба в оптичних підсилювачах для довжин хвиль 1,3 та 1,5 мкм для телекомунікаційних пристроїв підвищила інтерес до халькогенідних стекел, легованих РЗМ, такими як Pt³⁺, Nd³⁺, Dy³⁺ та Er³⁺, як до потенційних матеріалів для виготовлення саме таких лазерів [9].

Тому, дослідження області склоутворення системи $\text{La}_2\text{S}_3\text{--Er}_2\text{S}_3\text{--Ga}_2\text{S}_3$ та властивостей стекел, легованих РЗМ, викликає значний науковий інтерес та є досить актуальним.

Експериментальна частина

Для отримання стекел системи $\text{La}_2\text{S}_3\text{--Er}_2\text{S}_3\text{--Ga}_2\text{S}_3$ проводили попередній синтез зразків, масою 1-1,5 г. Синтез проходив наступним чином: нагрів шихти до 400 K зі швидкістю 10 K/год, витримка 48 годин; нагрів до температури 720 K зі швидкістю 10 K/год, витримка 48 годин; нагрів до максимальної температури 1420 K, витримка 2 години; охолодження до 870 K зі швидкістю 20 K/год, витримка 24 години. Отримані зразки перетирали в агатовій ступці, завантажували у кварцеві контейнери з дном у вигляді сфери діаметром 1 см. Нагрів проходив ступінчасто, спочатку зі швидкістю 50 K/год до 1070 K, потім зі швидкістю 40 K/год до температури 1420 K. При максимальній температурі витримка складала 3 години, після чого зразки гартували у насичений розчин NaCl з подрібненим льодом.

Рентгенофазовий аналіз зразків системи $\text{La}_2\text{S}_3\text{--Er}_2\text{S}_3\text{--Ga}_2\text{S}_3$ для встановлення області склоутворення проводили на дифрактометрі ДРОН-4-13 (CuK α -випромінювання, крок сканування – 0,05°, інтервал зйомки 10° ≤ 2θ ≤ 50°, час експозиції – 2 сек.).

Результати та їх обговорення

Стекла системи $\text{La}_2\text{S}_3\text{--Er}_2\text{S}_3\text{--Ga}_2\text{S}_3$ мають оранжевий колір та володіють високою оптичною якістю (рис. 3). Зразки були досліджені методом РФА. За цими результатами встановлена область склоутворення, яка знаходиться в межах 50-75 мол.% Ga₂S₃ та простягається всередину концентраційного трикутника на 3 мол.% Er₂S₃.

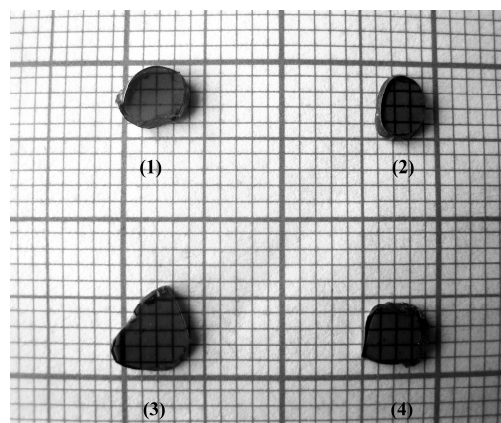


Рис. 3. Стекла системи $\text{La}_2\text{S}_3\text{--Er}_2\text{S}_3\text{--Ga}_2\text{S}_3$:

- (1) – $(\text{La}_{0,35}\text{Ga}_{0,65})_2\text{S}_3$: 0,4 ат.% Er;
- (2) – $(\text{La}_{0,35}\text{Ga}_{0,65})_2\text{S}_3$: 1,2 ат.% Er;
- (3) – $(\text{La}_{0,4}\text{Ga}_{0,6})_2\text{S}_3$: 0,4 ат.% Er;
- (4) – $(\text{La}_{0,4}\text{Ga}_{0,6})_2\text{S}_3$: 1,2 ат.% Er.

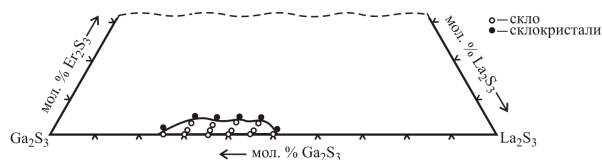


Рис. 4. Область склоутворення в системі $\text{La}_2\text{S}_3\text{--Ga}_2\text{S}_3\text{--Er}_2\text{S}_3$.

Для вимірювання властивостей склоподібних зразків за допомогою шліфування і полірування готували плоскопаралельні пластини з поверхнями оптичної якості.

Спектри фотолюмінесценції досліджені в спектральному діапазоні 800-1650 нм при 300 К (рис. 5, 6). Найінтенсивнішими є дві смуги випромінювання із максимумами 980 і 1540 нм, що відповідають внутрішньоцентровим переходам $^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$, $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ в іоні ербію. Крім того, зафіксовано смуги люмінесценції меншої інтенсивності із максимумами 810, 860, 1250 нм, які виникають внаслідок випромінюючих переходів $^4I_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$, $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$, $^4F_{7/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$. При збільшенні вмісту ербію інтенсивність люмінесценції, що пов'язана з переходами в іонах Er^{3+} зростає, паралельно зменшується широка смуга випромінювання 900-1350 нм, яка пов'язана із дефектами склоутворюючої матриці. Виникнення вузьких смуг ФЛ обумовлено тим, що довжина хвилі збудження (488 нм) відповідає внутрішньоцентровому переходу в іоні ербію із основного в збуджений стан $^4F_{7/2}$. Внаслідок безвипромінювальної релаксації із цього рівня, а також внаслідок електрон-фононної взаємодії, відбувається заповнення енергетичних рівнів $^2H_{11/2}$ та $^4S_{3/2}$. Заповнення нижче розташованих рівнів $^4I_{9/2}$, $^4S_{3/2}$, $^4I_{11/2}$, $^4I_{13/2}$, які обумовлюють інфрачервону фотолюмінесценцію, реалізується завдяки кросрелаксаційним процесам обміну енергією між близько розташованими іонами Er^{3+} .

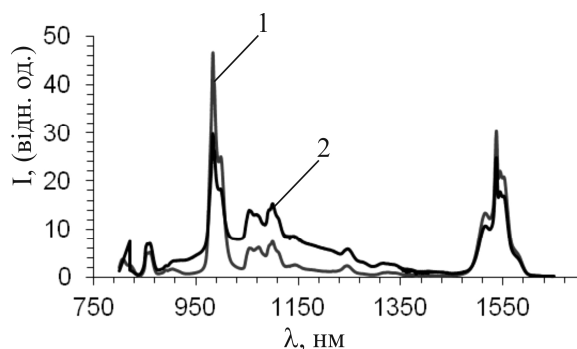


Рис. 5. Спектри фотолюмінесценції стекел складів $(La_{0,35}Ga_{0,65})_2S_3:0,4$ ат.% Er (1), $(La_{0,35}Ga_{0,65})_2S_3:1,2$ ат.% Er (2) при 300 К.

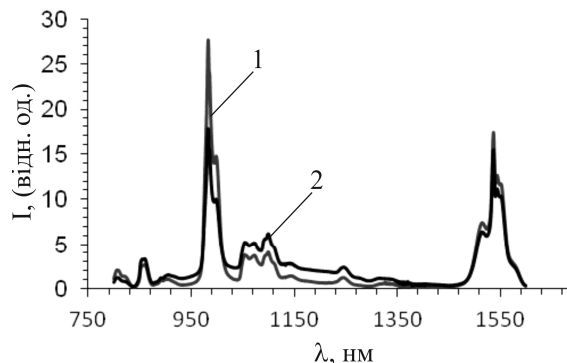


Рис. 6. Спектри фотолюмінесценції стекел складів $(La_{0,4}Ga_{0,6})_2S_3:0,4$ ат.% Er (1), $(La_{0,4}Ga_{0,6})_2S_3:1,2$ ат.% Er (2) при 300 К.

Висновки

Встановлена область склоутворення в системі $La_2S_3-Er_2S_3-Ga_2S_3$, яка знаходиться в межах 50-75 мол.% Ga_2S_3 та простягається всередину концентраційного трикутника на 3 мол.% Er_2S_3 . Розроблена технологія отримання стекел, легованих ербієм. Дослідження спектрів фотолюмінесценції показало, що вони є люмінофорами в ІЧ-спектральному діапазоні, а це робить їх перспективними матеріалами для використання в телекомунікаційних приладах та лазерній техніці.

Список використаних джерел

1. Flahaut J., Guittard M., Loireau-Lozac'h A.M. Rare earth sulphide and oxysulphide glasses. *Glass Technology*. 1983, 24, 149–156.
2. Loireau-Lozac'h A.M., Guittard M., Flahaut J. Systèmes $L_2S_3-Ga_2S_3$ (L = La, Ce, Dy, Er et Y). Diagrammes de phases. *Mater. Res. Bull.* 1977, 12, 881–886.
3. Julien-Pouzol M., Jaulmes S., Dagron C., Julien-Pouzol M. Structure du trisulfure de lanthane et de gallium. *Acta Crystallogr. B*. 1982, 38, 1566–1568.
4. Loireau-Lozac'h A.M., Barnier S., Guittard M. Propriétés optiques de verres de chalcogeniures des éléments des terres rares. In: *Infrarouge chim. Solids*. 1974. P. 132.
5. Barnier S., Guittard M. Systeme $EuS-Ga_2S_3$. Compose $EuGa_2S_4$ et produits vitreux. *CR Hebd. Seances Acad. Sci. C*. 1976, 282(10), 461–463.
6. Cervelle B.D., Jaulmes S., Laruelle P., Loireau-Lozac'h A.M. Variation avec la composition des indices de refraction des verres de sulfures de lanthane et de gallium et indices de quelques verres apparentes. *Mat. Res. Bull.* 1980, 15(2), 159–164.

7. Fairman R., Ushkov B. Semiconducting chalcogenide glasses: applications of chalcogenide glasses. San Diego: *Elsevier Academic*, 2004. P. 298.

8. Виноградова Г.З. Стеклообразование и фазовые равновесия в халькогенидных системах. М.: *Наука*, 1984. С. 172.

9. Fairman R., Ushkov B. Semiconducting chalcogenide glass III – applications of chalcogenide glasses. Freiburg: *Hardbound*, 2004. V. 80. P. 258.

Стаття надійшла до редакції: 27.06.2017.

GLASS FORMATION IN QUASI-TERNARY SYSTEM $\text{La}_2\text{S}_3\text{--Er}_2\text{S}_3\text{--Ga}_2\text{S}_3$ AND GLASS PROPERTIES

**Olekseyuk I.D., Ivashchenko I.A., Danyliuk I.V., Halyan V.V., Kevshyn A.H.,
Tishchenko P.V.**

Glass formation in the quasi-ternary system $\text{La}_2\text{S}_3\text{--Er}_2\text{S}_3\text{--Ga}_2\text{S}_3$ was established in the article and it extends inside the concentration triangle to 3 mol.% Ga_2S_3 . The obtain technology of erbium-doped glasses was worked out. The study of their photoluminescence spectra showed that they are luminophors in the infrared spectral range, which makes them promising for using in the telecommunications devices and laser technology.