

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
УЖГОРОДСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

ГАЛЯН ВОЛОДИМИР ВОЛОДИМИРОВИЧ



УДК 538.958; 539.213; 620.192.41

**ВИПРОМІНЮВАННЯ СВІТЛА В ХАЛЬКОГЕНІДНИХ МОНОКРИСТАЛАХ
СИСТЕМ Ga–In(La)–S ТА СКЛОПОДІБНИХ СПЛАВАХ УТВОРЕНИХ
БІНАРНИМИ ХАЛЬКОГЕНІДАМИ Ag₂S(Se), HgS, Ga(La)₂S(Se)₃, GeS₂
ЛЕГОВАНИХ ЕРБІЄМ**

Спеціальність 01.04.10 – фізика напівпровідників і діелектриків

АВТОРЕФЕРАТ

дисертації на здобуття наукового ступеня
доктора фізико-математичних наук

Ужгород – 2020

Дисертацією є рукопис.

Роботу виконано на кафедрі експериментальної фізики та інформаційно-вимірювальних технологій Східноєвропейського національного університету імені Лесі Українки Міністерства освіти і науки України

Науковий консультант: доктор фізико-математичних наук, професор
Юхимчук Володимир Олександрович,
Інститут фізики напівпровідників імені В. Є. Лашкарьова
НАН України,
завідувач відділу оптики і спектроскопії
напівпровідникових та діелектричних матеріалів.

Офіційні опоненти: доктор фізико-математичних наук, старший науковий
співробітник
Гомоннай Олександр Васильович,
Інституту електронної фізики НАН України,
завідувач відділу матеріалів функціональної електроніки;

доктор фізико-математичних наук, доцент
Вістовський Віталій Володимирович,
Львівський національний університет імені Івана Франка,
професор кафедри експериментальної фізики;

доктор фізико-математичних наук, професор
Рубіш Василь Михайлович,
Інститут проблем реєстрації інформації НАН України,
завідувач лабораторією матеріалів оптоелектроніки та
фотоніки.

Захист дисертації відбудеться “26” листопада 2020 р. о 10⁰⁰ годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 61.051.01 при ДВНЗ «Ужгородський національний університет» за адресою: м. Ужгород, вул. Волошина, 54, аудиторія 181.

З дисертацією можна ознайомитись у науковій бібліотеці Ужгородського національного університету за адресою: м. Ужгород, вул. Університетська, 14.

Відгуки на автореферат просимо надсилати за адресою: Вченому секретарю спецради Д 61.051.01, вул. Волошина, 54, м. Ужгород, 88000.

Автореферат розіслано “__” жовтня 2020 р.

Учений секретар
спеціалізованої вченої ради
доктор фізико-математичних наук,
професор



О. О. Грабар

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. В останнє десятиліття стрімкий розвиток фотоніки та оптоелектроніки обумовив необхідність створення функціональних матеріалів із заданим переліком параметрів і характеристик. Пошук таких матеріалів необхідно здійснювати в комплексному дослідженні з врахуванням взаємозв'язку: компонентний склад – структура – властивості, який передбачає аналіз фазових діаграм стану, вивчення структури кристалічних і склоподібних матриць, дослідження їх спектрів поглинання та випромінювання та побудову моделей фізичних процесів.

Водночас перед науковцями, які працюють в цьому напрямку, стоїть завдання по встановленню загальних фізичних закономірностей і механізмів випромінювання у кристалічних та скляних оптичних середовищах легованих ербієм, зумовлених композиційною модифікацією, дефектоутворенням і впливом різних зовнішніх чинників.

Серед великого різноманіття напівпровідникових структур, які інтенсивно досліджують в останнє десятиліття, виділяють кристалічні та склоподібні халькогеніди. Унікальність цих матеріалів полягає у їх високій прозорості у видимому та ІЧ діапазонах, притаманному їм великому показнику заломлення, резистивності їх до агресивних середовищ, високій розчинності в них рідкісноземельних металів (РЗМ) та чутливості їх до зовнішніх чинників, зокрема лазерного та γ -опромінення, магнітного поля, температури тощо.

Найпоширенішими і давно відомими світловипромінюючими середовищами є халькогеніди на основі Cd/Zn(S/Se) . Із цих елементів можна отримати ряд люмінофорів, спектр випромінювання яких перекриває весь видимий та ближній ІЧ діапазони [1*]. Водночас, необхідно зауважити, що ряд сполук на основі халькогенідів Cd є токсичними, а розчинність РЗМ у сульфідах/селенідах цинку/кадмію є надзвичайно низькою, що обумовлено різницею в розмірах атомів Cd(Zn) та РЗМ.

Оптичні властивості РЗМ обумовлюють їх широке застосування в лазерній та світловипромінюючій техніці, фотонних та оптоволоконних пристроях, перетворювачах світла, GPS-навігації та ін. Теоретичні основи процесів поглинання та випромінювання світла, які відбуваються в РЗМ для різних спектральних діапазонів вивчені достатньо добре. Водночас, ймовірність перенесення збуджень, енергетичне положення збуджених станів іонів РЗМ, перебіг процесів згасання випромінювання суттєво залежить для різних кристалічних і склоподібних матриць від їх компонентного складу та структури.

Таким чином можна резюмувати, що передбачити властивості кристалів та стекол легованих РЗМ з використанням тільки теоретичних методів дослідження практично неможливо. Тому для отримання та аналізу інформації про спектрально-люмінесцентні властивості кожного халькогенідного сплаву необхідно провести їх детальне експериментальне дослідження, зіставити отримані результати з теорією переходів в 4f-оболонці РЗМ, побудувати модель, яка пояснює процеси поглинання і випромінювання в кристалічних / склоподібних матрицях, та визначити найбільш ефективні з них.

В останні роки оптичні властивості РЗМ у різних середовищах привертають все більшу увагу науковців в усьому світі. Активно досліджуються кристалічні та скляні системи різного компонентного складу та різного типу симетрії кристалів з легуючими домішками РЗМ з метою виявлення в таких системах ефективної лазерної генерації, встановлення ймовірності випромінювальної / безвипромінювальної релаксації, кросрелаксації, «ап-конверсії», концентраційного гасіння випромінювання та ін. Для цього вивчають різні типи нових матриць на основі боратів [2*, 3*], молібдатів [4*, 5*], фторидів [6*, 7*], а також халькогенідів [8*]. Останній тип систем виділяють серед інших завдяки притаманному їм низькоенергетичному фононному спектру, що обумовлює прозорість халькогенідів в ІЧ спектральному діапазоні аж до ~ 25 мкм. Крім того, у перелічених не халькогенідних фосфоресцентних матеріалах у ІЧ діапазоні домінують безвипромінювальні переходи, що зумовлено багатофононною релаксацією іонів РЗМ. Широкий високоенергетичний фононний спектр (наприклад, у боратних 1400 см^{-1} [9*], силікатних 1000 см^{-1} [10*]) призводить до швидкого нагрівання активного лазерного середовища та низького квантового виходу фотолюмінесценції (ФЛ). Тому для здійснення генерації випромінювання більш ефективно використовувати світловипромінюючі середовища з низькоенергетичним фононним спектром, якими є халькогенідні матриці. Вибір матриць на користь халькогенідів дозволить звести до мінімуму безвипромінювальні втрати енергії та підвищить ефективність ФЛ.

Одним із найбільш використовуваних РЗМ із сімейства лантаноїдів є ербій. Завдяки своїм властивостям цей елемент широко застосовується в ядерній енергетиці, лазерній техніці, хірургії, як люмінофор у дисплеях, у виготовленні скловолокна та оптичних підсилювачів. Таке різноманіття застосувань ербію пов'язане з його властивістю ефективно випромінювати кванти певних електромагнітних хвиль під дією збуджуючих чинників (в основному світлових фотонів).

Ефективність випромінювання іонами ербію залежить, насамперед, від їх концентрації в матриці, в яку його введено та компонентного складу останньої. Підвищення концентрації іонів ербію може призвести до різкого зменшення ймовірності випромінюючих переходів, що підвищує поріг генерації та зменшує коефіцієнт корисної дії лазерної системи. Таке негативне явище називають концентраційним гасінням ФЛ, яке виникає внаслідок сегрегації та взаємодії іонів ербію між собою. Тому необхідно вибрати (створити) такі оптичні середовища, в яких центри випромінювання будуть розміщені на певних відстанях один від одного, що унеможливить гасіння ФЛ, але дозволить поглинати енергію збудження в невеликому об'ємі активного елемента. Вирішення такого нетривіального завдання лежить у площині експериментальних досліджень з врахуванням теорії процесів поглинання та випромінювання світла, а також природи підсистеми дефектів в кристалічних і скляних середовищах.

Недивлячись на значні успіхи у створенні світловипромінюючих середовищ для оптоелектронної техніки, значне їх поширення обмежене ефективністю та досить високою вартістю матеріалів. У дисертації проведено комплексне дослідження властивостей таких систем, що охоплює механізми поглинання та

випромінювання, закономірності дефектоутворення у новостворених халькогенідних кристалічних і скляних матеріалах, які є екологічно безпечними та поєднують унікальні оптичні властивості з можливістю їх використання в умовах радіаційного опромінення. Все вищесказане і обумовлює **актуальність** цього дисертаційного дослідження.

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

Дисертація виконана на кафедрі експериментальної фізики та інформаційно-вимірювальних технологій Східноєвропейського національного університету імені Лесі Українки відповідно до напрямку наукової роботи «Вивчення структурних дефектів складних напівпровідникових кристалічних і аморфних фаз, елементарних, бінарних і багатокомпонентних напівпровідників». Крім того, до дисертації увійшли результати, які були отримані здобувачем в процесі виконання наукових проєктів, які фінансувались із коштів державного бюджету Міністерства освіти і науки України:

«Нелінійно-оптичні пристрої, керовані зовнішнім оптичним полем», номер державної реєстрації: 0115U002348;

«Вплив γ -опромінення і оптичного поля на фотолюмінесцентні та фотоелектричні властивості халькогенідних напівпровідників легованих рідкісноземельними металами», номер державної реєстрації: 0116U004569;

«Нові складні халькогеніди та галогеніди для нелінійної оптики, термо- та оптоелектроніки: синтез, структура і властивості», номер державної реєстрації 0117U002303.

Мета та завдання дослідження.

Метою дисертаційної роботи є встановлення загальних фізичних закономірностей і механізмів оптичного поглинання та випромінювання у складних халькогенідних монокристалах та склоподібних сплавах легованих ербієм, зумовлених їх композиційною модифікацією, дефектоутворенням та впливом різних зовнішніх чинників.

Для досягнення поставленої мети виконувалися наступні **завдання**:

1. Окреслення оптимальних технологічних умов отримання складних халькогенідних монокристалів і стекол, як базових люмінесцентних матеріалів для приладів фотоніки та оптоелектроніки.

2. Встановлення закономірностей трансформації халькогенідних матриць та варіації основних структурних параметрів у монокристалах і стеклах внаслідок зміни компонентного складу та впливу на них зовнішніх чинників.

3. Проведення комплексного дослідження структурних, лінійно- та нелінійно-оптичних, п'єзооптичних, фотолюмінесцентних та магнітних властивостей складних халькогенідних напівпровідників, зокрема монокристалів систем Ga-In(La)-S та стекол $\text{AgGaSe}_2 + \text{GeS}_2 \rightleftharpoons \text{AgGaS}_2 + \text{GeSe}_2$, $\text{HgS} - \text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$, $\text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{La}_2\text{S}_3$ легованих ербієм, за різних температур і доз γ -опромінення.

4. Встановлення впливу γ -опромінення та температури на люмінесцентні властивості халькогенідних напівпровідникових систем, визначення природи радіаційно-індукованих дефектів і характеру розподілу іонів ербію, з метою контролю процесів дефектоутворення та встановлення експлуатаційних характеристик оптоелектронних приладів на їх основі.

5. Побудова моделей переходів іонів Er^{3+} у збуджені стани, встановлення механізмів випромінювальної та безвипромінювальної релаксації з урахуванням впливу фононних підсистем халькогенідних матриць в неопромінених та γ -опромінених напівпровідниках.

Об'єктом дослідження були халькогенідні монокристали: $(\text{Ga}_{55}\text{In}_{45})_2\text{S}_{300}$, $(\text{Ga}_{54,59}\text{In}_{44,66}\text{Er}_{0,75})_2\text{S}_{300}$, $(\text{Ga}_{70}\text{La}_{30})_2\text{S}_{300}$ та $(\text{Ga}_{69,75}\text{La}_{29,75}\text{Er}_{0,5})_2\text{S}_{300}$ і склоподібні сплави систем: $\text{HgS} - \text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$, $\text{AgGaSe}_2 + \text{GeS}_2 \Leftrightarrow \text{AgGaS}_2 + \text{GeSe}_2$, $\text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{La}_2\text{S}_3 - \text{Er}_2\text{S}_3$ та перерізу $\text{Er}_2\text{S}_3 - \text{Ag}_{0,05}\text{Ga}_{0,05}\text{Ge}_{0,95}\text{S}_2$.

Предметом дослідження були механізми випромінювальної та безвипромінювальної релаксації люмінесцентних центрів, механізми впливу на ФЛ фононної та дефектної підсистем, фото- та радіаційно-індуковані ефекти в кристалічних і скляних матрицях та оптичні властивості новостворених халькогенідних монокристалів та склоподібних систем.

Методи дослідження. Структурний аналіз зразків проводився методом дифракції рентгенівських променів. Морфологічні дослідження зразків проводилися за допомогою оптичної та скануючої електронної мікроскопії. Компонентний склад та гомогенність сплавів досліджувалися за допомогою енергодисперсійного аналізу (англ. EDS). Діагностика оптичних властивостей халькогенідних монокристалів та склоподібних систем здійснювалася методами КРС спектроскопії, ФЛ, оптичного поглинання, оптичної спектрофотометрії та методом характеристизації їх нелінійних параметрів. Електронна структура халькогенідних напівпровідників досліджувалася методами рентгенівської фотоелектронної (РФС) та емісійної спектроскопії. Як джерело γ -опромінення кристалів і стекол було використано еталонний зразок ^{60}Co , для якого характерна середня енергія γ -квантів $\sim 1,25$ МеВ. Дослідження радіаційно-індукованих дефектів та утворення кластерів здійснювалося за допомогою спектроскопії електронного парамагнітного резонансу (ЕПР) та методом характеристизації магнітної сприйнятливості. Експериментальні отримані результати досліджень описувалися класичними теоретичними залежностями.

Наукова новизна отриманих результатів полягає в тому, що **вперше:**

1. Досліджено кристалічну та електронну структуру монокристалів $(\text{Ga}_{55}\text{In}_{45})_2\text{S}_{300}$, $(\text{Ga}_{54,59}\text{In}_{44,66}\text{Er}_{0,75})_2\text{S}_{300}$, $(\text{Ga}_{70}\text{La}_{30})_2\text{S}_{300}$ та $(\text{Ga}_{69,75}\text{La}_{29,75}\text{Er}_{0,5})_2\text{S}_{300}$. Розраховано енергію зв'язку основних електронних станів для елементів (Ga, In, La, S) в неопромінених і Ar^+ -опромінених монокристалах. Встановлено, що легування ербієм та опромінення Ar^+ -іонами не змінює розподіл енергії електронних станів у валентній зоні монокристалів.

2. Показано, що в складних халькогенідних стеклах керовані зміни структурних (середні міжатомні відстані) та оптичних (енергія забороненої зони) параметрів досягається поступовою заміною халькогену S на Se в аніонній підрешітці матриці. Встановлено структурні одиниці та нелінійну залежність оптичних параметрів стекол від вмісту халькогенідної компоненти, показано, що останнє обумовлено формуванням змішаних структурних одиниць та трансформацією склоутворюючої матриці.

3. Виявлено, що при збільшенні температури халькогенідних стекол, які леговані ербієм, зростає вплив фононної підсистеми матриць на інтенсивність ФЛ,

внаслідок чого збільшується ймовірність енергетичного обміну між різними станами, що обумовлює зміну концентрації іонів ербію в різних збуджених станах. Показано, що інтенсивні смуги випромінювання в халькогенідних стеклах легованих ербієм зумовлені переходами в f-оболонці іонів Er^{3+} , які можуть займати різні позиції, як рівномірно розподілятися по склоутворюючій матриці у вигляді окремих іонів, так і брати участь в утворенні кластерів.

4. Продemonстровано, що двопробене лазерне збудження в халькогенідних кристалах і стеклах обумовлює виникнення нелінійно-оптичних ефектів. Встановлено, що в склоподібних сплавах системи $\text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{La}_2\text{S}_3 - \text{Er}_2\text{S}_3$ завдяки створенню просторової нецентросиметричності заряду при когерентному двопробеновому опроміненні, виникають високі значення генерації другої гармоніки (ГДГ). Встановлено, що фотоіндукований п'єзооптичний ефект в монокристалі $(\text{Ga}_{54,59}\text{In}_{44,66}\text{Er}_{0,75})_2\text{S}_{300}$ виникає при одночасній дії γ -променів і двопробенового лазерного збудження.

5. Показано, що концентрація радіаційно-індукованих дефектів в халькогенідних стеклах зі збільшенням дози γ -опромінення зростає. На основі моделі енергетичних рівнів в іонах Er^{3+} , встановлено механізм випромінювання та природу γ -індукованих дефектів, які обумовлюють зміну механізму випромінювання в халькогенідних стеклах. Продemonстровано, що γ -опромінені монокристали виявляють вищу радіаційну стійкість у порівнянні з γ -опроміненими стеклами.

6. Виявлено, що збільшенні концентрації ербію в γ -опромінених склоподібних сплавах $\text{Er}_2\text{S}_3 - \text{Ag}_{0,05}\text{Ga}_{0,05}\text{Ge}_{0,95}\text{S}_2$ призводить до збільшення кількості кластерів, що впливає на обмін енергією між іонами Er^{3+} і, відповідно, на інтенсивність ФЛ. Модель «двох позицій» іонів ербію (кластерна та атомна) в халькогенідній матриці корелює із результатами досліджень її статичної намагніченості, які свідчать, що магнітні властивості ербію визначаються парамагнітною та феромагнітною підсистемами.

Практичне значення одержаних результатів.

1. Продemonстровано, що поступова заміна халькогену S на Se у склоподібних сплавах приводить до варіації основних структурних параметрів матриці, внаслідок чого можна плавно керувати значенням коефіцієнту поглинання та енергією забороненої зони сплавів. Показано, що концентраційні зміни в аніонній підрешітці стекол обумовлюють механізм впливу на прозорість та ширину забороненої зони халькогенідних склоподібних напівпровідників.

2. У сульфідних стеклах та монокристалах зафіксовані інтенсивні смуги антистоксової ФЛ, у виникненні яких важливу роль відіграють процеси кросрелаксації між сусідніми іонами ербію. Практична значимість цих ефектів полягає у перетворенні інфрачервоного сигналу у видиме світло, що відкриває перспективи для їх застосування у цивільній та військовій техніці, зокрема у приладах нічного бачення, високоточних ІЧ далекомірах, лазерній техніці тощо.

3. Встановлено залежність інтегральної інтенсивності ФЛ від температури для халькогенідних стекол і монокристалів у видимому та ближньому ІЧ діапазонах. Встановлена залежність інтенсивності ФЛ від зміни температури зразків свідчить

про можливість застосування халькогенідів легованих ербієм в певному температурному інтервалі, як безконтактних оптичних термосенсорів.

4. Показано, що фотоіндукований п'єзооптичний ефект та генерація високих гармонік у монокристалі $(\text{Ga}_{54,59}\text{In}_{44,66}\text{Er}_{0,75})_2\text{S}_{300}$ є чутливими до γ -опромінення. Зміни нелінійно- та п'єзооптичних коефіцієнтів під дією γ -опромінення є основою для створення нелінійно- та п'єзооптичних пристроїв для їх реєстрації.

5. Продемонстрована можливість використання низькотемпературного відпалу для «заліковування» радіаційно-індукованих дефектів у халькогенідних стеклах. Зменшення γ -індукованих дефектів внаслідок низькотемпературних (до 130°C) відпалів створює можливість контролю та впливу на дефектну підсистему халькогенідних напівпровідників у приладах, які працюють в умовах радіаційного опромінення.

Особистий внесок здобувача.

Основні наукові результати та висновки, які представляють зміст дисертації, отримано та сформульовано здобувачем особисто. В працях [Д1-Д34] подано особистий внесок дисертанта, що полягає у наступному:

У статтях [1], [3], [4], [6], [8], [12], [15], [16], [21], [25], [31] дисертантом особисто встановлено завдання, проведені експериментальні дослідження спектрів ФЛ та проаналізовано виникнення смуг випромінювання іонами Er^{3+} . У працях [23] та [24] на основі інтегрального перетворення Фур'є та кривих інтенсивності розсіювання рентгенівського випромінювання, здобувач особисто розрахував основні структурні параметри сплавів. У статтях [2], [5], [7], [15], [20], [26], [28] та [30] автор особисто проводив дослідження спектрів оптичного поглинання та проаналізував вплив компонентного складу на оптичні властивості халькогенідів. У роботах [14], [17], [20], [21] здобувач проаналізував особливості нелінійно-оптичних властивостей халькогенідів. Спільно із співавторами дисертант у працях [5] та [13] дослідив спектри КРС, ЕПР, магнітну сприйнятливність [8], [22], електронну і кристалічну структуру напівпровідників [7], [9], [10], [12], [16], [18], [27] та її вплив на спектрально-оптичні та випромінювальні властивості напівпровідників. На основі аналізу впливу температури, γ -опромінення на ФЛ монокристалів і стеклов у статтях [6], [8], [11], [12], [14], [17], [19], [29], автором створено моделі та розкрито механізми виникнення збуджених станів в іонах Er^{3+} , що зумовлюють випромінювальну / безвипромінювальну релаксацію. В роботах [8] та [22] вимірювання спектрів ЕПР проводилися С. В. Красновидом, а їх інтерпретація автором спільно з А. А. Кончицем та Б. Д. Шаніною.

В монографіях [32] та [33] дисертант описав проведені ним дослідження фізичних властивостей кристалічних фаз у халькогенідних системах, у розділі монографії [34] систематизовано механізми виникнення ФЛ у легованих ербієм монокристалах та стеклах.

Апробація результатів дисертації.

Основні результати досліджень представлено на семінарах кафедри експериментальної фізики та інформаційно-вимірювальних технологій Східноєвропейського національного університету імені Лесі Українки, вітчизняних та міжнародних наукових конференціях: V Международная конференция

«Аморфные и микрокристаллические полупроводники» (19-21 июня 2006, Санкт-Петербург, Россия); IV Міжнародна наукова конференція «Фізика неупорядкованих систем», присвячена 75-річчю від дня народження Ярослава Дутчака (14-16 жовтня 2008, Львів, Україна); XII Міжнародна конференція з фізики і технології тонких плівок МКФТТП-XII (18-23 травня 2009, Івано-Франківськ, Україна); 15th Semiconduction and Insulating Materials Conference (15-19 June, 2009, Vilnius, Lithuania); V Українська наукова конференція з фізики напівпровідників УНКФН-5 (9-15 жовтня 2011, Ужгород, Україна); 10-а Міжнародна конференція «Фізичні явища в твердих тілах» (6-9 грудня 2011, Харків, Україна); VI Міжнародна наукова конференція «Релаксаційні, нелінійні й акустооптичні процеси та матеріали» РНАОПМ (25-29 травня 2012 р., 8-12 червня 2014, 30 травня - 3 червня 2015 р., 1-4 червня 2016 р., 1-5 червня 2018, Луцьк – Шацькі Озера, Україна); II Всеукраїнська науково-практична конференція молодих вчених та студентів «Фізика та хімія твердого тіла: стан, досягнення і перспективи» (25-26 жовтня 2012, Луцьк, Україна); V науково-практична конференція «Електроніка та інформаційні технології» Еліт (29 серпня - 1 вересня 2013, Львів – Чинадієво-Мукачево, Україна); I Міжнародна наукова конференція «Актуальні проблеми фундаментальних наук» (30 травня - 3 червня 2015, 1-5 червня 2017, Луцьк – Шацькі Озера, Україна); IX International Conference «Topical Problems of Semiconductor Physics» (May 16-20, 2016, Truskavets, Ukraine); 5th International Conference on Oxide Materials for Electronic Engineering – fabrication, properties and applications (May 29 - June 2 2017, Lviv, Ukraine); XVII Міжнародна Фреїківська конференція з фізики і технології тонких плівок та наносистем (20-25 травня 2019, Івано-Франківськ, Україна).

Публікації. Результати дисертації опубліковано в 57 наукових працях: 22 статті у наукових журналах, які індексовано в наукометричних базах даних Scopus та Web of Science Core Collection, 9 статей – у наукових фахових періодичних виданнях України, 2 колективні монографії українською мовою, 1 розділ монографії англійською мовою та 19 тез конференцій; за результатами досліджень отримано 4 патенти на корисну модель.

Структура та обсяг дисертації.

Дисертація складається зі вступу, переліку умовних скорочень, п'яти розділів, загальних висновків, списку використаних джерел (352 позиції) та додатків. Загальний обсяг праці становить 325 сторінок, з них 288 сторінок основного тексту, що включає 161 рисунок та 22 таблиці.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ ДИСЕРТАЦІЇ

У **вступі** окреслено стан наукової проблеми, обґрунтовано актуальність теми дослідження, встановлено мету, основні завдання, об'єкт та предмет дослідження, розкрито наукову новизну, практичне значення одержаних результатів. Дисертантом описано методи досліджень, висвітлено зв'язок із науковими програмами, наведено дані про апробацію результатів роботи, публікації, визначено особистий внесок, окреслено обсяг та структуру дисертації.

У **першому розділі** дисертації *«Теоретичні аспекти опису структури, випромінювання та методів дослідження напівпровідників легованих рідкісноземельними металами»* розглянуто оптичні властивості халькогенідних

напівпровідників. Зокрема, проаналізовано спектри оптичного поглинання склоподібних і кристалічних матриць різного компонентного складу у видимому та ІЧ діапазонах, а також виникнення смуг поглинання внаслідок введення в них контрольованих / неконтрольованих домішок. Аналіз літературних джерел засвідчив, що впливати на оптичні властивості халькогенідних стекол можна, змінюючи в межах області склоутворення компонентний склад зразків. При цьому, значних змін зазнає край оптичного поглинання в сплавах, для яких характерно формування неперервного ряду твердих розчинів при заміщенні одного халькогена іншим.

Розглянуто вплив дефектів на структуру та фізичні властивості напівпровідників. У більшості, вони мають технологічне походження: у стеклах виникають завдяки швидкому охолодженню розплавів, в кристалах – під час синтезу, в результаті теплових флуктуацій атомів речовини. Крім того, дефекти можуть бути індуковані світлом або радіаційним опроміненням. Найбільш поширеними ефектами, що індуковані світлом є: фотокристалізація, фотоіндукована анізотропія, фотоаморфізація, збільшення щільності речовини при освітленні, фотопотемніння та фотопросвітління. Ці ефекти пов'язані зі змінами показника заломлення, коефіцієнта оптичного поглинання, енергії забороненої зони, об'єму та основних оптичних констант. Особливу увагу науковці приділяють виникненню радіаційно-індукованих дефектів. Виявлено, що у склоподібних сплавах As_2S_3 та AsGeSe , внаслідок гамма- та нейтронного опромінення відбуваються зміни в області фундаментального поглинання. Індуковані γ -променями дефекти можуть бути парамагнітними і проявлятися в ЕПР спектрах. Концентрація радіаційно індукованих парамагнітних дефектів залежить від складу халькогенідної матриці та дози опромінення [11*]. Незважаючи на значну кількість робіт присвячених дослідженню впливу γ -опромінення на оптичні та електричні властивості напівпровідників, дуже мало досліджень присвячено вивченню впливу радіації на ФЛ властивості халькогенідів.

Проаналізовано вплив РЗМ, як легуючих / модифікуючих домішок на оптичні властивості халькогенідних напівпровідників та розглянуто теоретичні засади випромінювальних переходів і безвипромінювальної релаксації в 4f-оболонці РЗМ. Проілюстровано електронну структуру основної конфігурації вільних іонів РЗМ та розщеплення рівнів екранованої 4f-оболонки в кристалічних / склоподібних матрицях, що обумовлено сукупним впливом сил кулонівської, спин-орбітальної взаємодії і слабкою дією статичного кристалічного поля.

Визначено основні чинники, що сприяють випромінювальній / безвипромінювальній релаксації центрів випромінювання в халькогенідних напівпровідниках. Розглянуто приклади виникнення інтенсивних смуг ФЛ видимого та ІЧ діапазонів у халькогенідних системах легуваних РЗМ. Окреслено основні методи дослідження багатокомпонентних кристалів та склоподібних сплавів.

У **другому розділі** дисертації *«Технологія отримання та структура халькогенідних напівпровідників»* описано технологію вирощування монокристалів і синтезу склоподібних сплавів, окреслено область склоутворення стекол, проведено рентгеноструктурні та морфологічні дослідження халькогенідних напівпровідників.

Аналіз рентгенівських дифрактограм стекол системи $\text{HgS}-\text{GeS}_2$ свідчить про їхню структурну близькість із дисульфідом германію у сплавах (0 – 42 мол.%) HgS . Подальше збільшення вмісту модифікатора HgS призводить до утворення неоднорідностей на базі сполуки Hg_4GeS_6 . У стеклах системи $\text{AgGaSe}_2+\text{GeS}_2 \rightleftharpoons \text{AgGaS}_2+\text{GeSe}_2$ інтегральним перетворенням Фур'є та за допомогою кривих інтенсивностей розсіювання рентгенівського випромінювання розраховано функції радіального розподілу атомів у сплавах ($G(r)$) та середні міжатомні відстані.

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

де: $i(s)$ – залежність інтенсивності розсіювання рентгенівського випромінювання від хвильового вектора; $e^{-\alpha^2 s^2}$ – температурний фактор, в якому для досліджених зразків $\alpha^2 = 0,014$; ρ_0 – середня атомна густина, в якій враховано парціальний внесок від кожного сорту атомів.

Встановлено, що середні міжатомні відстані, в межах першої координаційної сфери, становлять 2,22 Å (для сплаву без селену), що є характерним для стекол, які складаються з тетраедрів $[\text{GeS}_4]$. Заміна S на Se приводить до збільшення середніх міжатомних відстаней і збільшення кількості зв'язків Ge – Se та, відповідно, зменшення кількості зв'язків Ge – S.

Рентгеноструктурний аналіз (рис. 1) показав, що кристали $(\text{Ga}_{55}\text{In}_{45})_2\text{S}_{300}$ та $(\text{Ga}_{54,59}\text{In}_{44,66}\text{Er}_{0,75})_2\text{S}_{300}$ належать до гексагональної сингонії (пр. гр. $P6_1$), а кристали $(\text{Ga}_{70}\text{La}_{30})_2\text{S}_{300}$ та $(\text{Ga}_{69,75}\text{La}_{29,75}\text{Er}_{0,5})_2\text{S}_{300}$ до орторомбічної сингонії (пр. гр. $Pna2_1$).

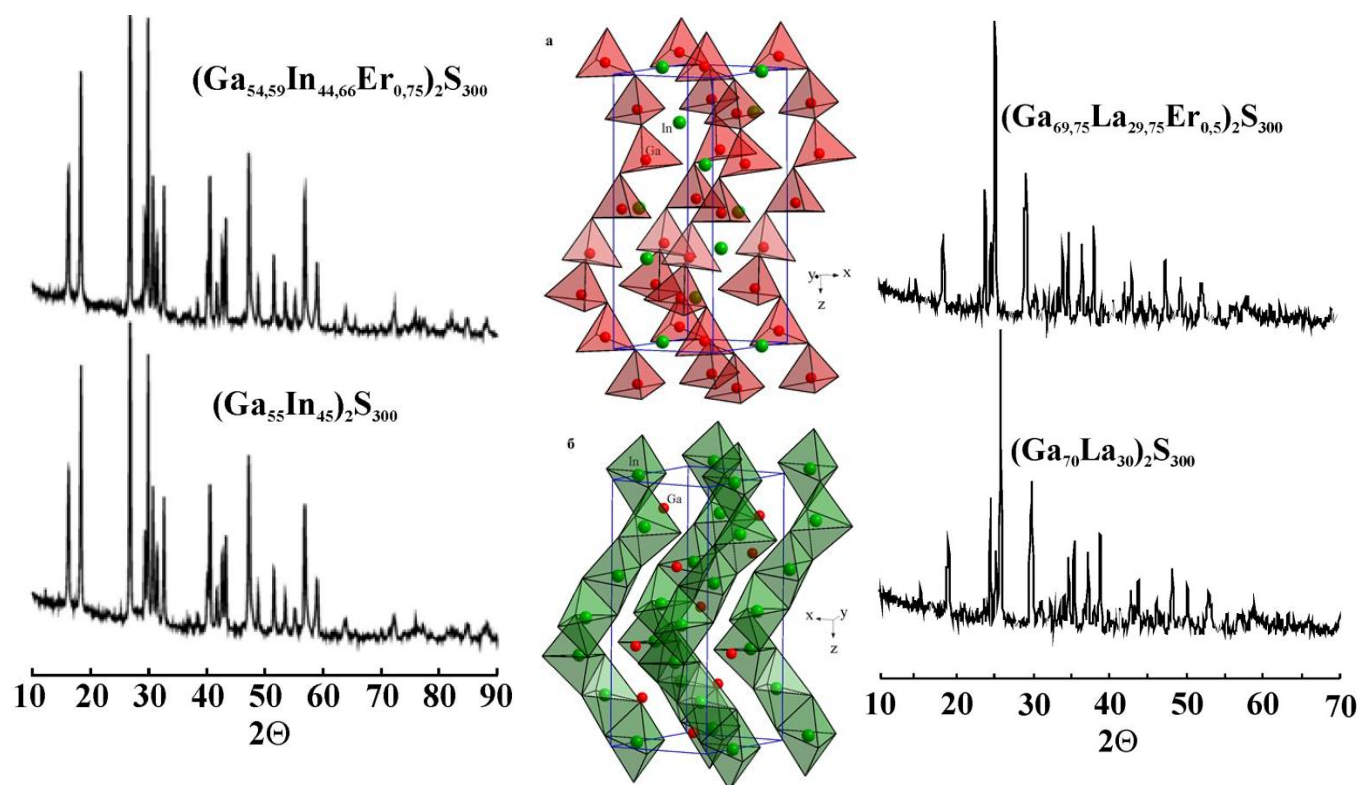


Рис. 1. Дифрактограми кристалів $(\text{Ga}_{55}\text{In}_{45})_2\text{S}_{300}$, $(\text{Ga}_{54,59}\text{In}_{44,66}\text{Er}_{0,75})_2\text{S}_{300}$, $(\text{Ga}_{70}\text{La}_{30})_2\text{S}_{300}$ та $(\text{Ga}_{69,75}\text{La}_{29,75}\text{Er}_{0,5})_2\text{S}_{300}$ та моделі укладання тетраедрів атомів сульфуру навколо Ga (а) та тригональних біпірамід атомів сульфуру навколо In (б) в кристалічній структурі $(\text{Ga}_{55}\text{In}_{45})_2\text{S}_{300}$.

Розраховані структурні параметри становлять: $a=0,6655(2)$ нм, $c=1,7932(4)$ нм для $(\text{Ga}_{55}\text{In}_{45})_2\text{S}_{300}$ і $a=0,6657(3)$ нм, $c=1,7962(4)$ нм для $(\text{Ga}_{54,59}\text{In}_{44,66}\text{Er}_{0,75})_2\text{S}_{300}$, а також $a=1,0412(2)$ нм, $b=2,1966(4)$ нм, $c=0,6052(3)$ нм для $(\text{Ga}_{70}\text{La}_{30})_2\text{S}_{300}$, $a=1,0419(1)$ нм, $b=2,1975(2)$ нм, $c=0,6057(3)$ нм для $(\text{Ga}_{69,75}\text{La}_{29,75}\text{Er}_{0,5})_2\text{S}_{300}$. Розрахунки виявили, що введення ербію приводить до збільшення елементарної комірки кристалів.

На основі спектрів РФС (рис. 2) кристалів $(\text{Ga}_{55}\text{In}_{45})_2\text{S}_{300}$, $(\text{Ga}_{54,59}\text{In}_{44,66}\text{Er}_{0,75})_2\text{S}_{300}$, $(\text{Ga}_{70}\text{La}_{30})_2\text{S}_{300}$ та $(\text{Ga}_{69,75}\text{La}_{29,75}\text{Er}_{0,5})_2\text{S}_{300}$ розраховано енергії зв'язку внутрішніх електронних рівнів, пов'язаних з Ga, In, La та S (таблиця 1).

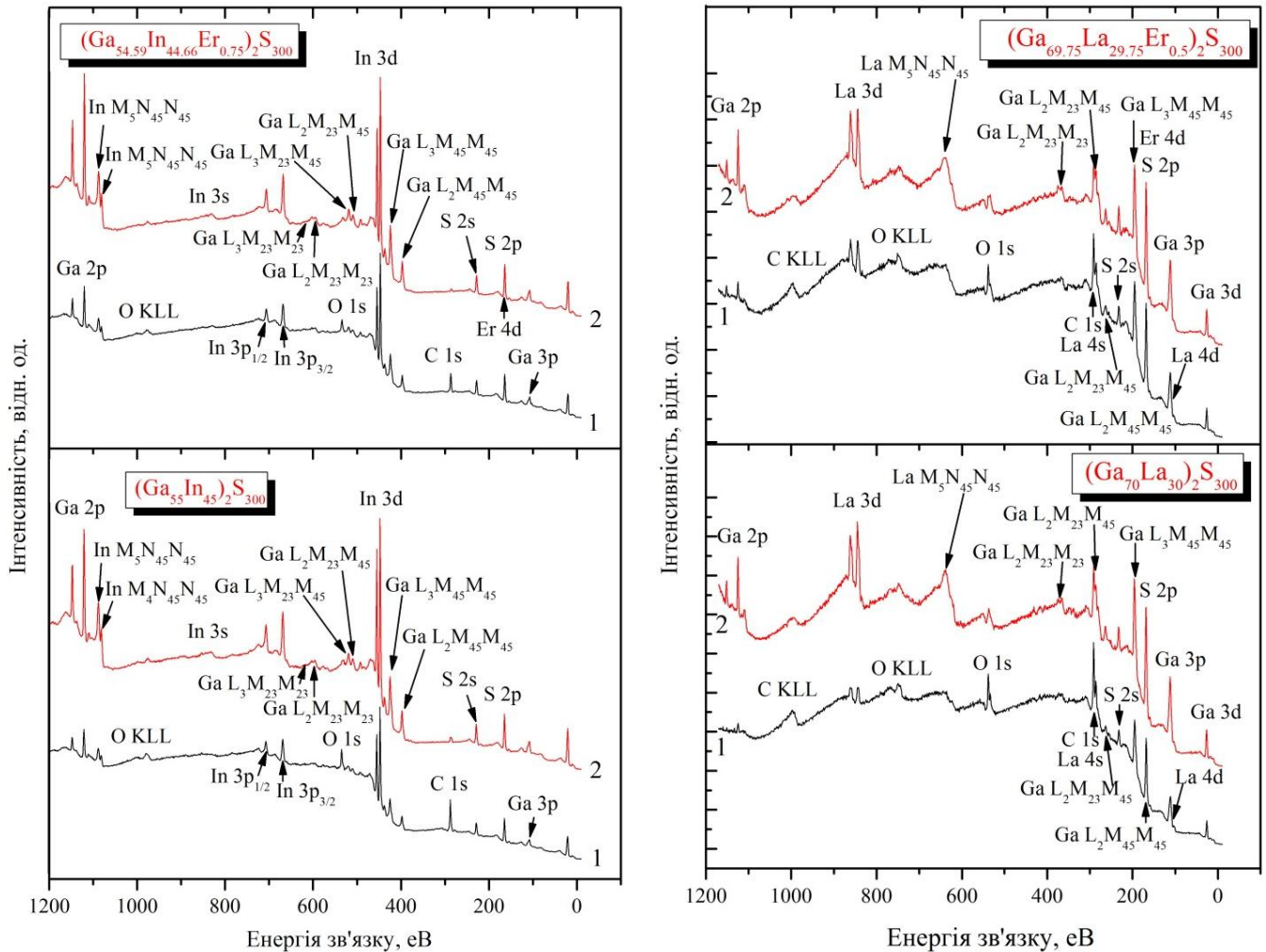


Рис. 2. РФС поверхонь монокристалів $(\text{Ga}_{55}\text{In}_{45})_2\text{S}_{300}$, $(\text{Ga}_{54,59}\text{In}_{44,66}\text{Er}_{0,75})_2\text{S}_{300}$ та $(\text{Ga}_{70}\text{La}_{30})_2\text{S}_{300}$, $(\text{Ga}_{69,75}\text{La}_{29,75}\text{Er}_{0,5})_2\text{S}_{300}$: 1 – неопромінених; 2 – Ar^+ - опромінених.

Експериментальні результати показали, що легування ербієм та опромінення поверхні Ar^+ -іонами не призводить до значних змін в спектрах РФС, енергій зв'язку (таблиця 1) і енергетичному розподілу електронних станів в області валентної зони, що вказує на високу хімічну стійкість досліджуваних сполук по відношенню до Ar^+ -опромінення. Крім того, результати РФС показують низьку гігроскопічність досліджених кристалів. Такі властивості є надзвичайно важливими для застосування халькогенідних кристалічних напівпровідників в оптоелектронних пристроях, які працюють в умовах впливу на них оточуючого середовища.

Таблиця 1. Енергії зв'язку (в еВ*) основних елементів для внутрішніх рівнів неопромінених і Ag^+ -опромінених поверхонь монокристалів $(\text{Ga}_{55}\text{In}_{45})_2\text{S}_{300}$ та $(\text{Ga}_{54,59}\text{In}_{44,66}\text{Er}_{0,75})_2\text{S}_{300}$

Зразок \ поверхня	Енергія зв'язку (еВ) основних елементів на внутрішніх рівнях				
	S 2p	In 3d _{5/2}	In 3d _{3/2}	Ga 2p _{3/2}	Ga 2p _{1/2}
$(\text{Ga}_{55}\text{In}_{45})_2\text{S}_{300}$ / неопромінена поверхня	161,65	444,57	452,16	1117,69	1144,51
$(\text{Ga}_{55}\text{In}_{45})_2\text{S}_{300}$ / Ag^+ -опромінена поверхня	161,61	444,48	452,07	1117,48	1144,42
$(\text{Ga}_{54,59}\text{In}_{44,66}\text{Er}_{0,75})_2\text{S}_{300}$ / неопромінена поверхня	161,70	444,55	452,12	1117,55	1144,56
$(\text{Ga}_{54,59}\text{In}_{44,66}\text{Er}_{0,75})_2\text{S}_{300}$ / Ag^+ -опромінена поверхня	161,73	444,66	452,16	1117,66	1144,61

Третій розділ дисертації «Вплив домішок на спектри оптичного поглинання та комбінаційного розсіювання світла стекел і монокристалів» присвячено дослідженню впливу модифікуючих та легуючих домішок на оптичні властивості халькогенідів із врахуванням структурних трансформацій складних монокристалічних і склоподібних напівпровідників.

У сплавах на основі дисульфиду германію значні зміни оптичних властивостей стекел пов'язані з введенням в них модифікуючої домішки HgS . Внаслідок близькості іонних радіусів галію та германію додавання Ga_2S_3 до стекел на основі GeS_2 не призводить до значних змін оптичних параметрів, водночас сприяє розширенню області склування сплавів. У системі $\text{HgS-Ga}_2\text{S}_3\text{-GeS}_2$ зміни оптичних властивостей стекел не пов'язані з фазовими особливостями сплавів, а обумовлені введенням атомів Hg , іонний радіус яких суттєво більший за іонні радіуси Ge та Ga [12*], що приводить до трансформації матриці скла та металізації зв'язків.

Встановлено, що заміна халькогену ($\text{S} \rightarrow \text{Se}$) у склоподібних сплавах системи $\text{AgGaSe}_2 + \text{GeS}_2 \rightleftharpoons \text{AgGaS}_2 + \text{GeSe}_2$ приводить до зміни структурних одиниць матриці і є ефективним методом впливу на величину енергії забороненої зони (E_g). Зміна складу скла в межах (95-55) мол.% GeS_2 зумовлює лінійне зменшення E_g , а при подальшому зменшенні цієї компоненти проявляє нелінійність в зміні енергії забороненої зони. Крім того, зазнає змін характеристичний параметр Урбаха, що визначає «стрімкість» краю оптичного поглинання.

Зміни оптичних властивостей стекел зумовлені структурними трансформаціями матриці. Встановлено, що у склоподібних сплавах з великим вмістом сульфуру, матриця утворена з тетраедрів $[\text{GeS}_4]$ (рис. 3), а при заміні сульфуру селеном формуються змішані структурні одиниці, що розупорядковує структуру скла. Аналіз спектрів КРС свідчить, що подальше збільшення селенідної компоненти приводить до нового упорядкування матриці скла. Розклад спектрів КРС на гаусові підсмути дозволяє виявити їх тонку структуру і встановити структурні групи (рис. 4), з яких формується матриця скла.

Для отримання ефективного випромінюючого середовища із системи

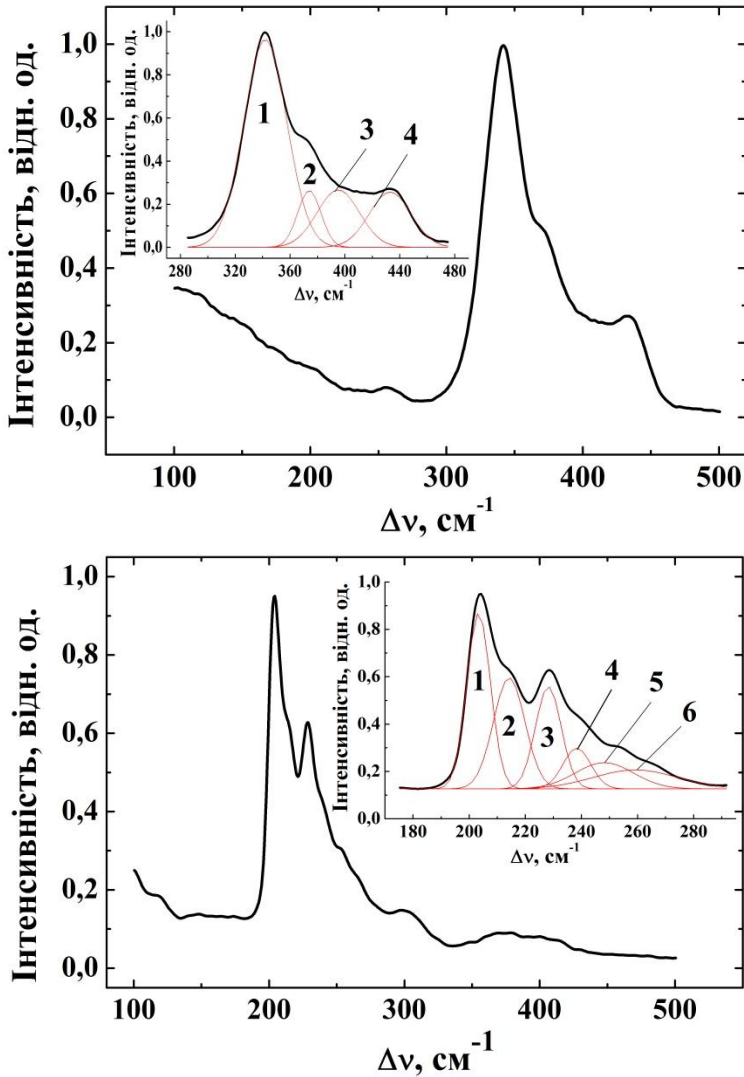


Рис. 3. Спектр КРС сплаву 5 мол. %AgGaS₂ – 95 мол. % GeS₂. На вставці показано розклад спектру на окремі компоненти, що відповідають: 1 – об'єднаним через вершини тетраедрам [GeS₄]; 2 – об'єднаним спільним ребром тетраедрам [GeS₄]; 3 – об'єднаним через вершини тетраедрам [GeS_{4/2}]; 4 – структурним групам тетраедрів, об'єднані через містковий сульфур [S₃Ge-S-GeS₃].

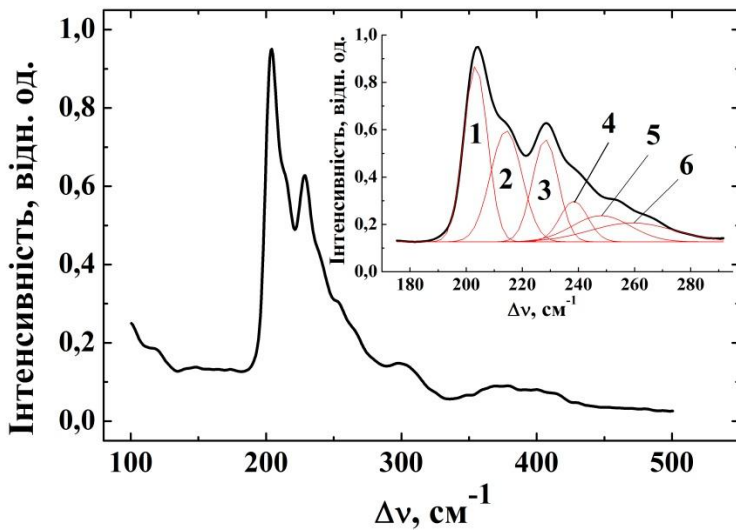


Рис. 4. Спектр КРС сплаву 5 мол. %AgGaS₂ – 25 мол. % GeS₂ – 70 мол. % GeSe₂.

На вставці рис. 4 показано розклад спектру на окремі компоненти, що відповідають: 1 – об'єднаним через вершини тетраедрам [GeSe_{4/2}]; 2 – структурним групам тетраедрів, які об'єднані спільним ребром [Ge₂Se_{8/2}] та / або [GeSe₃S]; 3 – змішаним структурним одиницям [GeSe₂S₂]; 4 – структурним одиницям GeS_{1/2}Se_{3/2}, об'єднаним через вершини; 5 – структурним групам, які побудовані з ланцюжків або кілець Se_n; 6 – структурним одиницям [S₃Ge(Ga)-(Ga)GeS₃].

$\text{AgGaSe}_2 + \text{GeS}_2 \rightleftharpoons \text{AgGaS}_2 + \text{GeSe}_2$ вибрано сплав ($\text{Ag}_{0,05}\text{Ga}_{0,05}\text{Ge}_{0,95}\text{S}_2$) із найбільшою енергією забороненої зони і додано до нього 0,42, 0,25 та 0,18 мол.% Er₂S₃ (0,27; 0,16; 0,12 ат.% Er, відповідно). На рис. 5 показано спектри поглинання стекел у видимому і ближньому інфрачервоному спектральних діапазонах. На спектрах для всіх зразків фіксуються чотири смуги поглинання із максимумами 520, 660, 805 та 980 нм, які пов'язані з внутрішньоцентровими переходами в іонах Er³⁺ з основного на збуджені стани ²H_{11/2}, ⁴F_{9/2}, ⁴I_{9/2} та ⁴I_{11/2}, відповідно. В зразку із 0,27 ат.% Er слабко проявляються додаткові дві смуги з максимумами при 490 і 550 нм, які відповідають внутрішньоцентровим переходам в Er³⁺ із основного стану в збуджені ⁴F_{7/2} та ⁴S_{3/2}, відповідно. Край оптичного поглинання у всіх стеклах описується експоненційною залежністю.

В зразку із максимальним вмістом ербію (0,27 ат. %) край оптичного поглинання зміщується в короткохвильову ділянку спектру. Крім того, в цьому зразку зменшується характеристичний параметр Урбаха та коефіцієнт оптичного поглинання в спектральній області вікна прозорості ($\lambda > 500$ нм). Це свідчить про

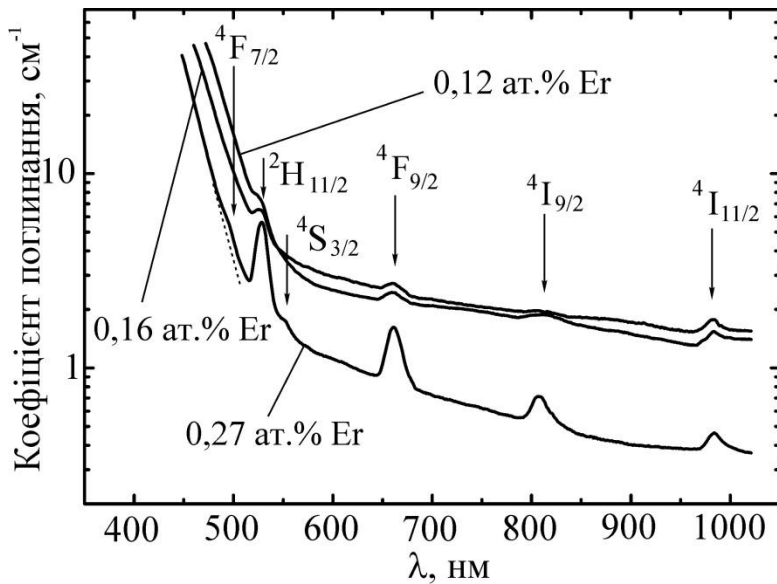


Рис. 5. Спектри оптичного поглинання стекел $\text{Er}_2\text{S}_3\text{--Ag}_{0,05}\text{Ga}_{0,05}\text{Ge}_{0,95}\text{S}_2$.

зростання впорядкованості у склоутворюючій матриці при збільшенні в ній атомів Er. Аналіз спектрів КРС підтверджує впорядкування структури стекел $\text{Er}_2\text{S}_3\text{--Ag}_{0,05}\text{Ga}_{0,05}\text{Ge}_{0,95}\text{S}_2$, оскільки зі збільшенням вмісту Er_2S_3 зростає кількість домінуючих молекулярних одиниць $[\text{Ge}(\text{Ga})\text{S}_4]$, які утворюють матрицю скла та зменшується кількість структурних одиниць $[\text{S}_3\text{Ge}(\text{Ga})\text{--}(\text{Ga})\text{GeS}_3]$, які формуються в стеклах при недостатчі халькогену.

Для спектрів КРС монокристалів $(\text{Ga}_{55}\text{In}_{45})_2\text{S}_{300}$ та $(\text{Ga}_{54,59}\text{In}_{44,66}\text{Er}_{0,75})_2\text{S}_{300}$ встановлено, що найбільш інтенсивні смуги відповідають коливним модам в тетраедрах Ga-S_4 та тригональних біпірамідах In-S_5 . Збільшення коефіцієнта поглинання в зразку, що легований ербієм, і зростання півширини смуг в спектрі КРС, свідчить про збільшення концентрації дефектів, і відповідно до виникнення додаткових дефектних рівнів із неперервним енергетичним розподілом всередині забороненої зони.

Встановлено, що монокристалам $(\text{Ga}_{55}\text{In}_{45})_2\text{S}_{300}$, $(\text{Ga}_{54,59}\text{In}_{44,66}\text{Er}_{0,75})_2\text{S}_{300}$ та $(\text{Ga}_{70}\text{La}_{30})_2\text{S}_{300}$, $(\text{Ga}_{69,75}\text{La}_{29,75}\text{Er}_{0,5})_2\text{S}_{300}$ характерні прямі оптичні переходи в області краю фундаментального поглинання (рис. 6 (а)). На вставці рис. 6 (а) наведено функціональну залежність $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$ і на основі відомої формули:

$$\alpha(h\nu) = A \frac{(h\nu - E_g)^{\frac{1}{2}}}{h\nu}, \quad (2)$$

де α – коефіцієнт поглинання, E_g – енергія забороненої зони, A – константа; при $(\alpha h\nu)^2 = 0$, визначено енергію забороненої зони. Легування ербієм призводить до зменшення енергії забороненої зони, зокрема для $(\text{Ga}_{55}\text{In}_{45})_2\text{S}_{300}$, $(\text{Ga}_{54,59}\text{In}_{44,66}\text{Er}_{0,75})_2\text{S}_{300}$ становить 2,38 та 2,35 eV, а для $(\text{Ga}_{70}\text{La}_{30})_2\text{S}_{300}$, $(\text{Ga}_{69,75}\text{La}_{29,75}\text{Er}_{0,5})_2\text{S}_{300}$ – 2,01 та 1,99 eV, відповідно.

Дослідження спектрів оптичного поглинання халькогенідних напівпровідників, легованих ербієм, показали, що в області домішкового поглинання виникають вузькі смуги, які пов'язані з переходами в f-оболонці іонів Er^{3+} . На рис. 6 (б) представлено спектри пропускання в ІЧ діапазоні для кристалів $(\text{Ga}_{70}\text{La}_{30})_2\text{S}_{300}$, $(\text{Ga}_{69,75}\text{La}_{29,75}\text{Er}_{0,5})_2\text{S}_{300}$. Ідентифіковано смугу поглинання (6250 – 6750 cm^{-1} або 1,48 – 1,6 мкм), яка обумовлена переходами $^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^2\text{I}_{13/2}$ в іонах Er^{3+} . Крім того, зареєстровано домішкове поглинання від таких груп атомів: H_2O , CO_2 , S-H та O-H. Вказані домішки мають технологічну природу походження і пов'язані з чистотою вихідних матеріалів та особливістю технології вирощування кристалів.

Порівняно високі значення оптичної прозорості свідчать, що монокристали $(\text{Ga}_{70}\text{La}_{30})_2\text{S}_{300}$ і $(\text{Ga}_{69,75}\text{La}_{29,75}\text{Er}_{0,5})_2\text{S}_{300}$ можуть бути використані в ролі пасивних та активних оптичних елементів у лазерній техніці, що працюють в середньому ІЧ діапазоні.

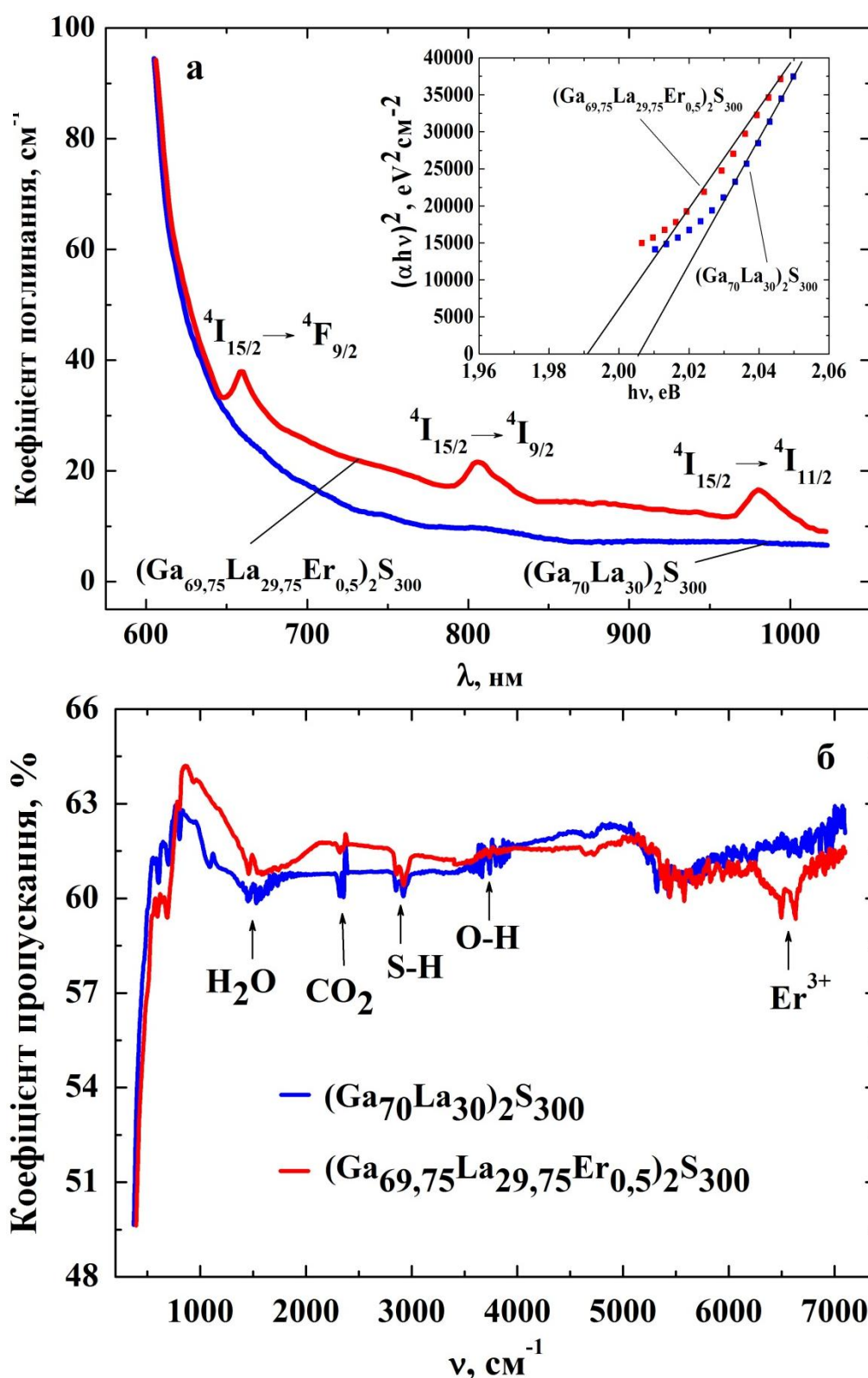


Рис. 6. Спектри оптичного поглинання (а) та пропускання (б) монокристалів: $(\text{Ga}_{70}\text{La}_{30})_2\text{S}_{300}$ та $(\text{Ga}_{69,75}\text{La}_{29,75}\text{Er}_{0,5})_2\text{S}_{300}$.

У четвертому розділі «Механізм збудження фотолюмінесценції та генерація високих гармонік в склоподібних середовищах легованих ербієм» встановленню механізми збудження, випромінювальної / безвипромінювальної релаксації випромінюючих центрів та досліджено нелінійно-оптичні властивості халькогенідних склоподібних сплавів.

Халькогенідні стекла, які не були леговані ербієм, ФЛ не проявляли. Широку безструктурну смугу ФЛ зареєстровано у сплавах системи $\text{AgGaSe}_2 + \text{GeS}_2 \rightleftharpoons \text{AgGaS}_2 + \text{GeSe}_2$, при температурі 80 К. Стекла, збуджені випромінюванням з довжиною хвилі 532 нм, проявляють ФЛ з максимумом в області $\sim 1150\text{--}1180$ нм із напівшириною смуги випромінювання $\Delta E \approx 0,26\text{--}0,30$ еВ, що характерно для рекомбінаційної ФЛ неупорядкованих систем. Інтенсивність цієї смуги ФЛ залежить від вмісту Se в сплаві і, в значній мірі, обумовлена зміною рівня збудження ФЛ (внаслідок зміщення краю оптичного поглинання) при зростанні концентрації атомів селену в сплаві. Для отримання інтенсивної ФЛ до сплаву $\text{Ag}_{0,05}\text{Ga}_{0,05}\text{Ge}_{0,95}\text{S}_2$, який характеризується найбільшим вікном прозорості порівняно з іншими стеклами системи $\text{AgGaSe}_2 + \text{GeS}_2 \rightleftharpoons \text{AgGaS}_2 + \text{GeSe}_2$, вводили домішку Er_2S_3 .

В стеклах перерізу $\text{Er}_2\text{S}_3\text{--Ag}_{0,05}\text{Ga}_{0,05}\text{Ge}_{0,95}\text{S}_2$ (0,27, 0,16 та 0,12 ат % Er) за кімнатної температури при збудженні спектрів ФЛ випромінюванням з $\lambda = 980$ нм виявлено інтенсивні смуги антистоксової ФЛ з максимумами 520, 657 і 855 нм, які відповідають переходам $^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$, $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ і $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$ в f-оболонці іонів Er^{3+} , відповідно. Крім того, в зразку з вмістом Er – 0,27 ат.%, зареєстрована широка смуга ФЛ (рис. 7) з максимумом випромінювання 765 нм, яка не може бути інтерпретована єдиним випромінюючим переходом в іоні ербію.

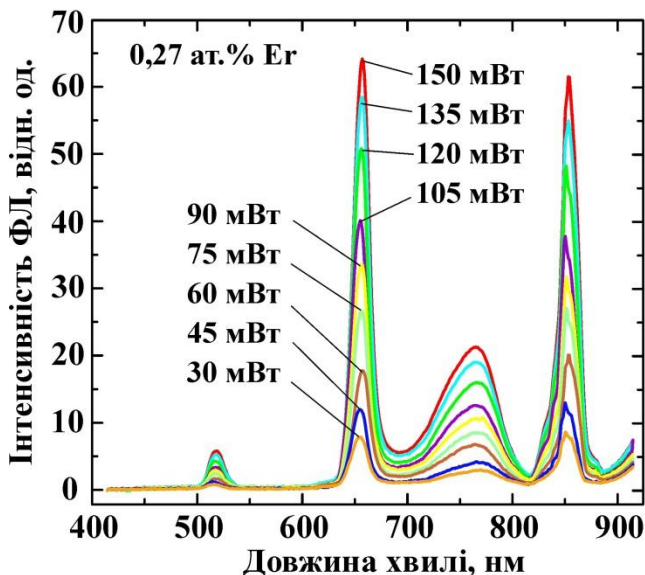


Рис. 7. Спектри ФЛ сплаву перерізу $\text{Er}_2\text{S}_3\text{--Ag}_{0,05}\text{Ga}_{0,05}\text{Ge}_{0,95}\text{S}_2$ з вмістом 0,27 ат. % Er, при різних потужностях збудження ($\lambda_{\text{зб}} = 980$ нм).

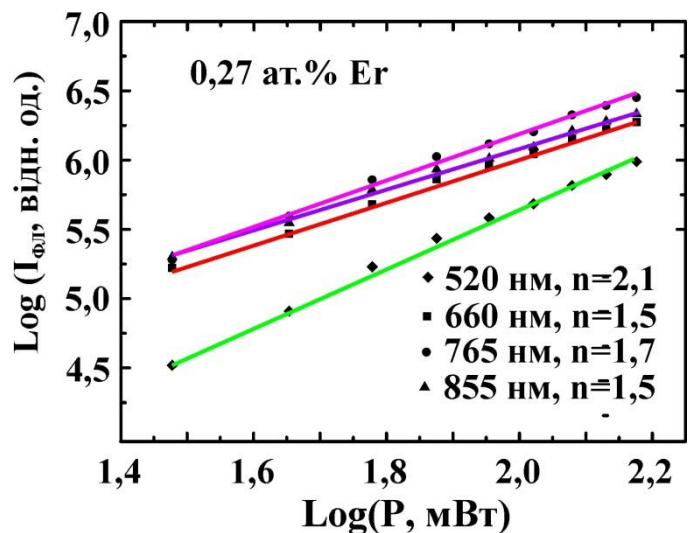


Рис. 8. Залежності інтенсивності смуг ФЛ сплаву перерізу $\text{Er}_2\text{S}_3\text{--Ag}_{0,05}\text{Ga}_{0,05}\text{Ge}_{0,95}\text{S}_2$ з вмістом 0,27 ат.% Er від потужності збудження лазера ($\lambda_{\text{зб}} = 980$ нм).

Інтенсивність смуг антистоксової ФЛ залежить від потужності збудження

На сьогодні, халькогенідні стекла леговані іонами РЗМ вже знайшли широке застосування в оптоелектронних пристроях, що трансформують, підсилюють і генерують світло. Найбільш перспективними серед них можна вважати халькогеніди на основі галію та лантану, яким притаманні хімічна стійкість до дії агресивних середовищ, нетоксичність, здатність до висококонцентраційного розчинення РЗМ, технологічна простота виготовлення, не висока вартість та безпечність (нетоксичність) в експлуатації, що обумовлює переваги цих матеріалів над іншими напівпровідниковими матрицями. Крім того, для застосування халькогенідних напівпровідників як ефективних світловипромінюючих середовищ в оптоелектронній техніці, їм повинна бути притаманна висока інтенсивність ФЛ.

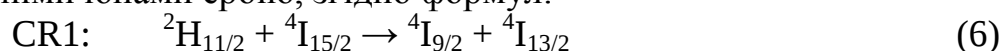
Підвищити ефективність ФЛ можна, варіюючи компонентний склад склоутворюючої матриці та вводячи при цьому максимально допустиму концентрацію домішки ербію чи іншого РЗМ. Однак, як відомо, для РЗМ характерна низька розчинність у склоутворюючих матрицях, тому при значному збільшенні їх вмісту може відбуватись часткова або повна кристалізація сплавів. Водночас для системи $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{--La}_2\text{S}_3\text{--Er}_2\text{S}_3$ отримано порівняно велику концентрацію РЗМ (таблиця 2), що при варіюванні компонентного складу скла дозволило встановити вплив домішок на особливості спектрів випромінювання. Отже, в таких фосфоресцентних матеріалах було важливо дослідити механізм виникнення збуджених станів в іонах Er^{3+} , випромінювальну / безвипромінювальну релаксацію та отримати інформацію про можливості збільшення інтенсивності смуг ФЛ.

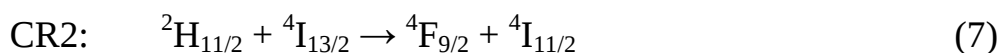
Таблиця 2. Компонентний склад стекол системи $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{--La}_2\text{S}_3\text{--Er}_2\text{S}_3$

Mol. %	Зразок №								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Ga_2S_3	70	69	67	65	64	62	60	59	57
La_2S_3	30	30	30	35	35	35	40	40	40
Er_2S_3	0	1	3	0	1	3	0	1	3

Як видно з таблиці 2, в системі $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{--La}_2\text{S}_3\text{--Er}_2\text{S}_3$ вибрано три напрямки ізоконцентраційного складу скла при La_2S_3 30, 35 та 40 мол. % і до кожного з них не вводилися легуючі домішки або введено 1 або 3 мол. % Er_2S_3 .

Для зразків, що леговані ербієм, проведено дослідження ФЛ в спектральному діапазоні 600 – 1700 нм (рис. 10-12) при збудженні ФЛ лазерним випромінюванням з $\lambda=532$ нм.. Цифрами вказано номери зразків відповідно до таблиці 2. Зареєстровано чотири інтенсивні смуги в близькій ІЧ області з максимумами 810, 860, 980 та 1540 нм, а також смугу меншої інтенсивності у видимій області з максимумом 665 нм. При збудженні спектрів ФЛ цим випромінюванням іони ербію переходять із основного $^4\text{I}_{15/2}$ в збуджений $^2\text{H}_{11/2}$ стан. Після безвипромінювальної релаксації в стан $^4\text{S}_{3/2}$ відбувається наступний перехід в стан $^4\text{I}_{13/2}$, при якому випромінюються кванти світла із довжиною хвилі 860 нм (рис. 13). Інші смуги ФЛ при збудженні випромінюванням з $\lambda=532$ нм виникають за допомогою кросрелаксацій, що відбувається між сусідніми іонами ербію, згідно формул:





Утворення збуджених станів згідно формули (6) обумовлює виникнення смуги ФЛ з максимумом 810 нм (перехід ${}^4\text{I}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$) і смуги з максимумом 1540 нм (перехід ${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$). Як видно із діаграми (рис. 13), виникнення стану ${}^4\text{F}_{9/2}$ і, відповідно випромінювання з максимумом 665 нм, та стану ${}^4\text{I}_{11/2}$ з відповідною ФЛ з максимумом 980 нм, обумовлено кросрелаксацією CR2.

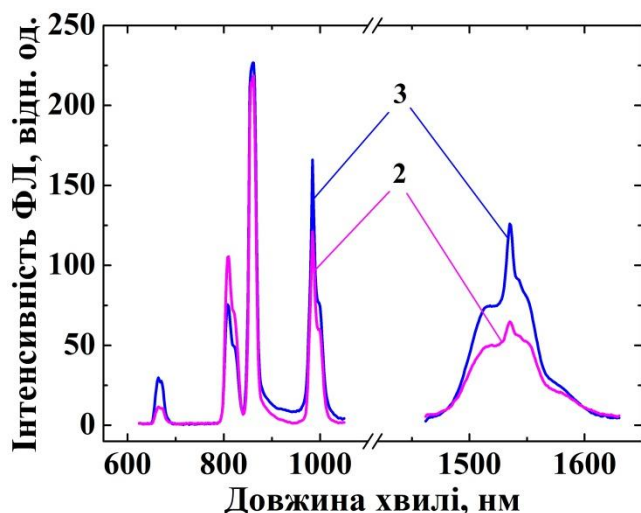


Рис. 10. Спектри ФЛ стекол $\text{Ga}_2\text{S}_3 - 30 \text{ мол } \% \text{La}_2\text{S}_3 - \text{Er}_2\text{S}_3$.

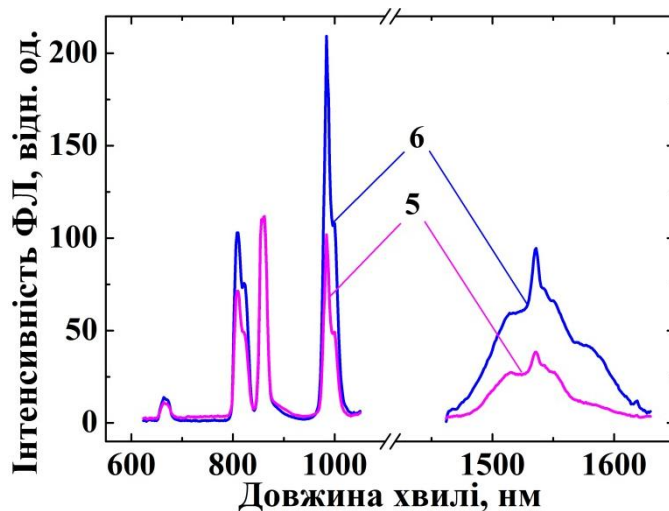


Рис. 11. Спектри ФЛ стекол $\text{Ga}_2\text{S}_3 - 35 \text{ мол } \% \text{La}_2\text{S}_3 - \text{Er}_2\text{S}_3$.

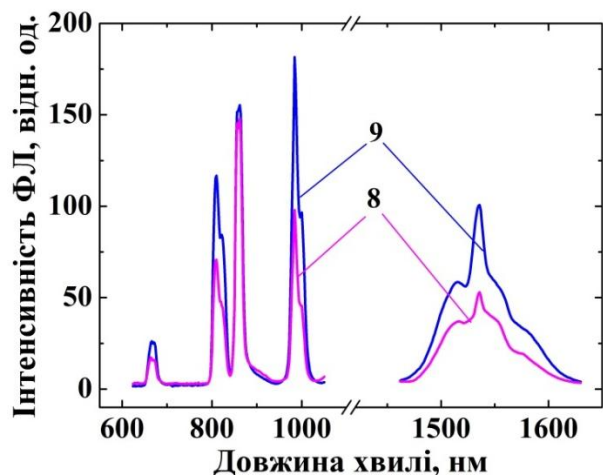


Рис. 12. Спектри ФЛ стекол $\text{Ga}_2\text{S}_3 - 40 \text{ мол } \% \text{La}_2\text{S}_3 - \text{Er}_2\text{S}_3$.

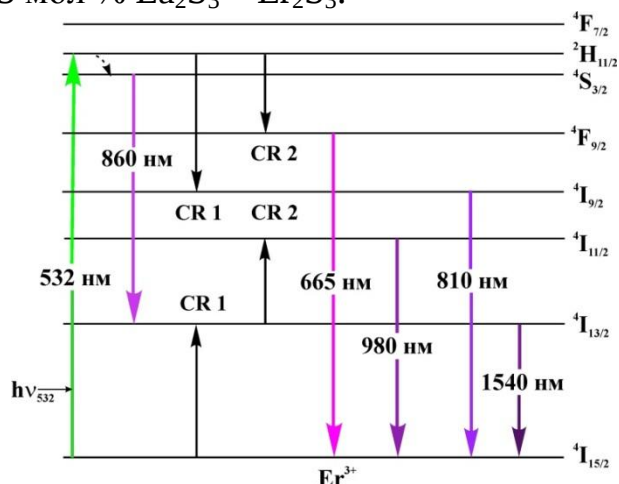


Рис. 13. Діаграма енергетичних рівнів іонів ербію та випромінювальних / безвипромінювальних переходів в стеклах $\text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{La}_2\text{S}_3 - \text{Er}_2\text{S}_3$ при збудженні випромінюванням $\lambda = 532 \text{ нм}$.

З представленого на діаграмі (рис. 13) механізму ФЛ видно, що із п'яти експериментально зареєстрованих смуг випромінювання, чотири обумовлені кросрелаксаційними процесами і лише смуга з максимумом при 860 нм пов'язана із безвипромінювальною релаксацією зі стану ${}^2\text{H}_{11/2}$ в стан ${}^4\text{S}_{3/2}$.

Для розуміння механізмів випромінювання іонів Er^{3+} в склоподібних сплавах, проведено дослідження кінетики затухання ФЛ (рис. 14). Для цього збудження

спектрів ФЛ проводилось випромінюванням з довжиною хвилі 527 нм, яке відповідає переходу $^4I_{15/2} \rightarrow ^2H_{11/2}$, а реєстрація ФЛ здійснювалася на довжині хвилі 660 нм. Зображені на рис. 15 спектри збудження ФЛ стеклокерамік із малим (зразок №2) і великим (зразок №3) вмістом ербію є типовими і для зразків з іншим вмістом ербію. Як видно із спектрів (рис. 10 – 12), ефективно збуджувати ФЛ, яка пов'язана із переходами в іонах ербію, можна випромінюванням з довжинами хвиль, які близькі до 455, 492, 527 і 548 нм. При збудженні ФЛ випромінюванням з довжиною хвилі 527 нм в стеклах $Ga_2S_3-La_2S_3-Er_2S_3$ отримаємо найбільш інтенсивну ФЛ.

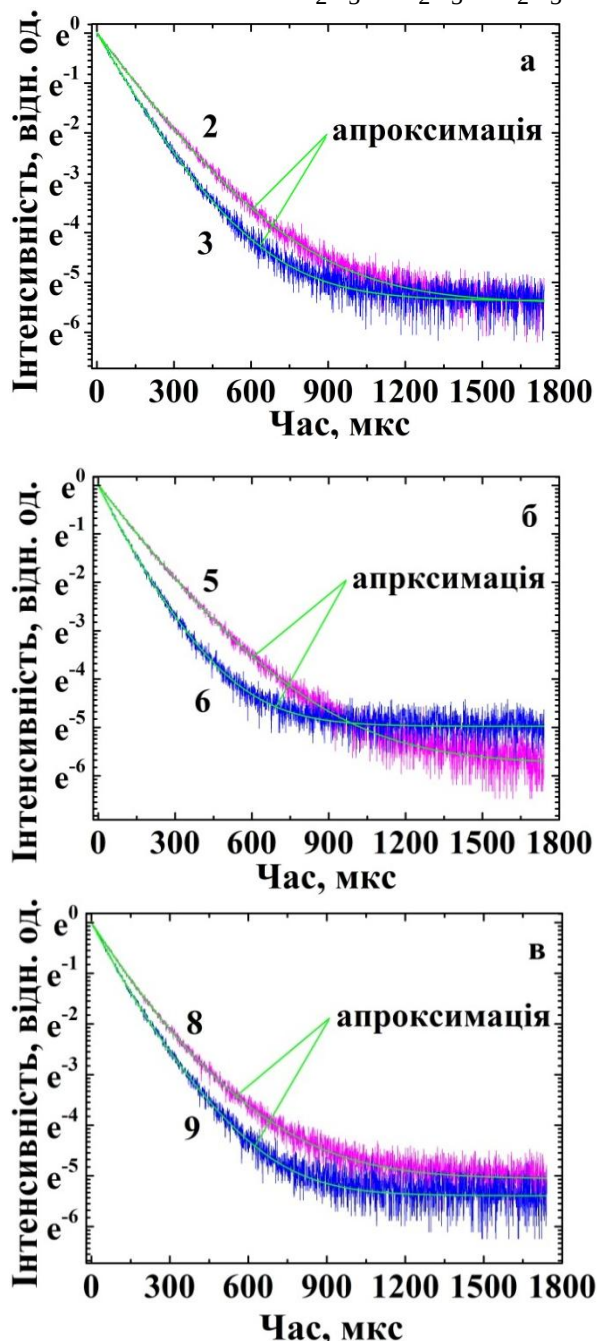


Рис. 14. Криві затухання ФЛ: а, б, в – $\lambda_{\text{випр}}=660$ нм. Цифрами вказано номери зразків відповідно до таблиці 2.

Для всіх зразків криві релаксації апроксимовано двома експонентами, згідно із рівнянням:

$$I(t) = A_1 \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) + A_2 \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right) \quad (8)$$

За результатами апроксимації розраховано часи життя і подано їх значення в таблиці 3. Той факт, що криві релаксації випромінювання іонів Ер описуються двома експонентами зумовлений тим, що в склоутворюючій матриці вони займають різні структурні позиції. Іони Ер можуть рівномірно розподілятися по склоутворюючій матриці, вбудовуючись при цьому на місця іонів Ga^{3+} , або / та брати участь в утворенні кластерів з ербію. Завдяки цьому іони Er^{3+} мають різне локальне оточення, що впливає на їх емісійні властивості. Іони ербію, які знаходяться в кластерах можуть безвипромінювально обмінюватись енергією (енергетичний

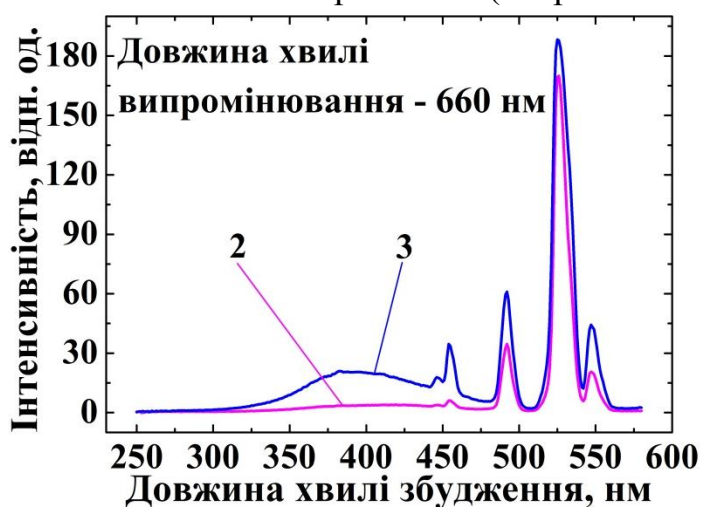


Рис. 15. Спектр збудження стеклокерамік $Ga_2S_3 - 30$ мол % $La_2S_3 - Er_2S_3$. Цифрами вказано номери зразків відповідно до таблиці 2.

трансфер) з сусідніми іонами, внаслідок чого їх час життя τ_2 в збудженому стані ($^4F_{9/2}$, $^4S_{3/2}$) більший за τ_1 для іонів, що рівномірно розподілені в склоутворюючій матриці і знаходяться в тому самому стані.

Отже, згідно із побудованою діаграмою енергетичних рівнів (рис. 13), смуга з максимумом 860 нм пов'язана із безвипромінювальною релаксацією іонів ербію зі стану $^2H_{11/2}$ в $^4S_{3/2}$. Її інтенсивність слабо залежить від концентрації Er^{3+} іонів на відміну від смуг з іншими максимумами, які пов'язані із кросрелаксацією. Апроксимація кривих затухання ФЛ в стеклах для Er^{3+} іонів, які знаходяться в стані $^4F_{9/2}$, показала, що вони описуються двома експонентами. Це пов'язано із тим, що в стеклах $Ga_2S_3-La_2S_3-Er_2S_3$ іони

Таблиця. 3. Час життя розрахований за результатами апроксимації релаксаційних кривих.

Довжина хвилі випромінювання, нм	Час життя, мкм	Зразок №					
		2	3	5	6	8	9
660	τ_1	134	104	132	83	107	80
	τ_2	252	196	253	155	216	154
860	τ_1	55	47	53	29	44	33
	τ_2	162	145	117	111	110	148

ербію можуть займати різні позиції – рівномірно розподілятися по склоутворюючій матриці у вигляді окремих іонів або брати участь в утворенні кластерів з ербію.

У склоподібних сплавах $Er_2S_3-Ag_{0,05}Ga_{0,05}Ge_{0,95}S_2$ та $Ga_2S_3-La_2S_3-Er_2S_3$ було створено просторову нецентросиметричність заряду методом когерентного лазерного опромінення із фундаментальною та подвоєною частотою. Показано, що халькогенідні стекла є ефективними нелінійно-оптичними матеріалами, в яких одночасно співіснують фотоіндуковані генерація другої гармоніки (ГДГ) та генерація третьої гармоніки (ГТГ). Типові залежності ГДГ для стекол $Er_2S_3-Ag_{0,05}Ga_{0,05}Ge_{0,95}S_2$ від статистично усереднених сигналів представлені на рис. 16. Із рисунка видно, що інтенсивність ГДГ при максимальній потужності фотоіндукованого опромінення становить близько 30% для стекол $Er_2S_3-Ag_{0,05}Ga_{0,05}Ge_{0,95}S_2$ по відношенню до еталонного кристалу $BiVO:Nd$, а ефективність ГДГ зменшується при зростанні вмісту ербію.

В стеклах $Ga_2S_3-La_2S_3$, з метою вивчення ролі ангармонічних фононних підсистем, зафіксовано зміни ГДГ та ГТГ у залежності від температури. Типові температурні залежності ГДГ та ГТГ для стекол $Ga_2S_3-La_2S_3$ легованих Er представлено на рис. 17. Як видно з рисунка, інтенсивність ГТГ зі зниженням температури досягає мінімуму при 175 К, але поведінка ГДГ зовсім інша і приблизно при тій же температурі досягає максимуму.

Загальний дипольний момент в халькогенідних системах має два доданки, оскільки значно залежить від електрон-фононної взаємодії:

$$\mu = \mu_{el} + \mu_{ph}, \quad (9)$$

де μ_{el} – електронна складова дипольного моменту, μ_{ph} – фононна складова дипольного моменту. Електронна складова дипольного моменту менше залежить від температури і більш чутлива до ангармонічних фононних взаємодій. Спостережувані температурні залежності (рис. 17) підтверджують суттєву роль ангармонічних фононних підсистем через виникнення локальних структурних спотворень, що призводить до зміни дипольних моментів [13*].

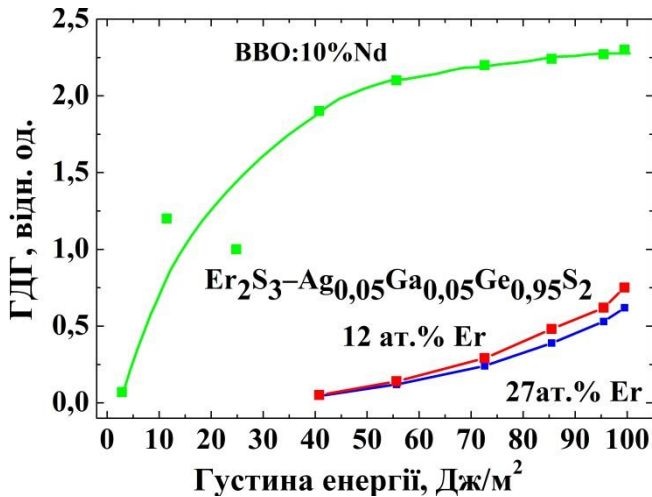


Рис. 16. Залежність ГДГ від потужності фотоіндукованого опромінення для стекел $\text{Er}_2\text{S}_3\text{-Ag}_{0,05}\text{Ga}_{0,05}\text{Ge}_{0,95}\text{S}_2$ та еталонного зразка.

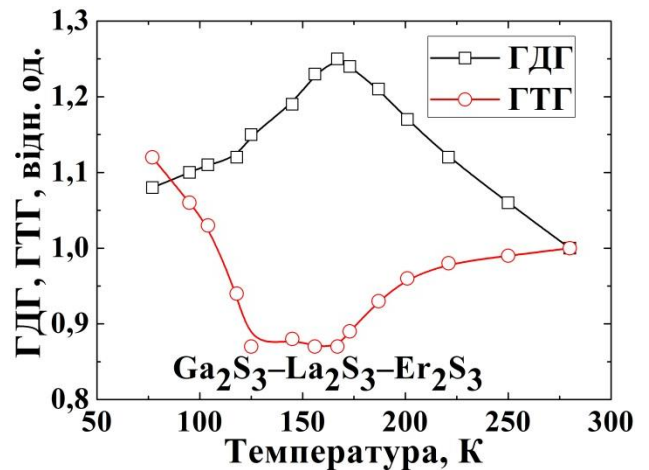


Рис. 17. Типові залежності інтенсивності ГДГ та ГТГ від температури стекел $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-La}_2\text{S}_3\text{-Er}_2\text{S}_3$.

Керуючи густиною енергії фундаментального лазерного променя, можна змінювати інтенсивність ГДГ та ГТГ. Співіснування фотоіндукованих ГДГ та ГТГ відкриває рідкісну можливість для їх застосування в оптоелектронних пристроях, які працюють одночасно для подвоєних та потрібних частотних сигналів.

П'ятий розділ дисертації «Вплив температури та γ -опромінення на спектрально-люмінесцентні, нелінійно-оптичні властивості та дефектоутворення в халькогенідних напівпровідниках» присвячено встановленню закономірностей дефектоутворення та ФЛ властивостям халькогенідних напівпровідників за різних температур, доз γ -опромінення та наступного низькотемпературного відпау.

У сучасному промисловому виробництві оптоелектронної техніки активно впроваджуються високоточні термічні сенсори, принцип дії яких базується на чутливості фотолюмінесцентного випромінювання до температурних змін. Проте, мало уваги приділяється вивченню взаємного впливу механізмів релаксації іонів ербію та кросрелаксаційних процесів на зміну співвідношень інтенсивності ФЛ в різних температурних інтервалах. Такі дослідження дозволять оптимізувати вибір компонентного складу для отримання ефективних люмінесцентних матеріалів.

У склоподібних сплавах перерізу $\text{Er}_2\text{S}_3\text{-Ag}_{0,05}\text{Ga}_{0,05}\text{Ge}_{0,95}\text{S}_2$ зареєстровано ФЛ із максимумами смуг 660, 860 та 980 нм при збудженні випромінюванням з довжиною хвилі 532 нм. На рис. 18 показано залежності інтенсивності смуг ФЛ від температури при вмісті 0,27 ат% Er, що є типовими для стекел з меншою (0,12 та 0,16 ат% Er) концентрацією ербію. Як видно з рис. 18, зі збільшенням температури

зразків змінюється співвідношення між інтенсивностями ФЛ. Найбільше чутливим до температурних змін у всіх зразках виявилась смуга ФЛ з максимумом при 860 нм.

Для встановлення механізму виникнення збуджених станів та випромінювання побудовано діаграму енергетичних рівнів в іонах Er^{3+} (рис. 19). При збудженні спектрів ФЛ випромінюванням з $\lambda=532$ нм іони ербію переходять із основного в збуджений стан $^2\text{H}_{11/2}$. Як видно із діаграми (рис. 19), реалізація станів $^4\text{F}_{9/2}$, $^4\text{I}_{9/2}$ та $^4\text{I}_{11/2}$ відбувається за допомогою кросрелаксаційних процесів CR1, CR2 і CR3:

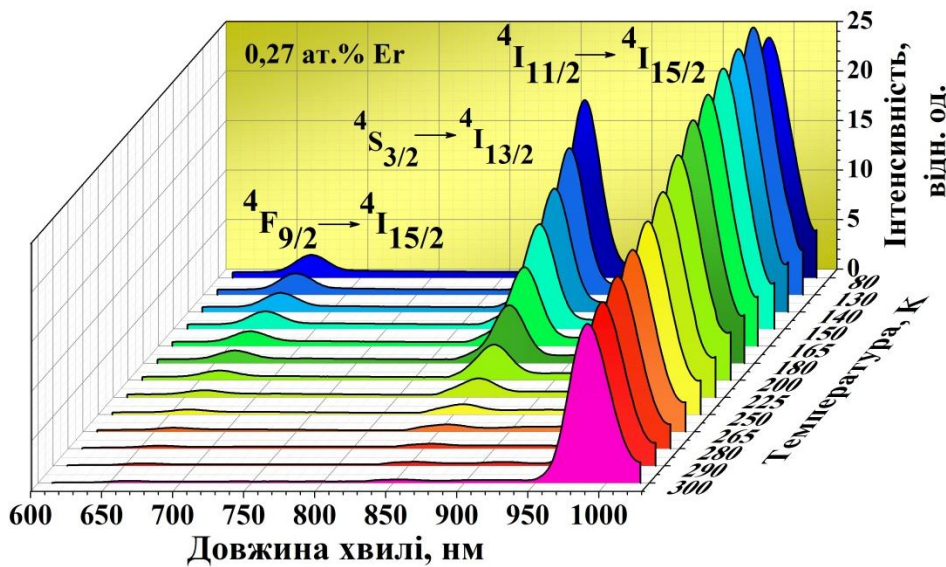
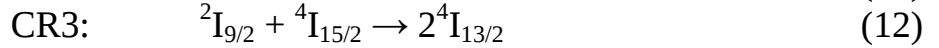
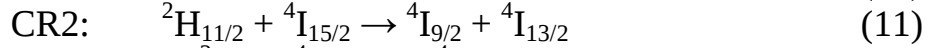
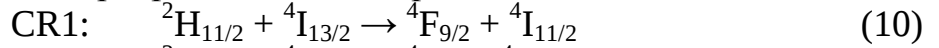


Рис. 18. Спектри ФЛ стекел $\text{Er}_2\text{S}_3\text{-Ag}_{0.05}\text{Ga}_{0.05}\text{Ge}_{0.95}\text{S}_2$ з вмістом ербію – 0,27 ат.%.

Інтенсивність випромінювання є найбільшою в зразку із максимальним вмістом Er , що зумовлено найвищою концентрацією іонів Er^{3+} , а також завдяки більш ефективному обміну енергією між сусідніми іонами через кросрелаксацію. Із рис. 19 видно, що випромінювання смуги із максимумом 660 нм

відбувається завдяки процесу CR1, але для того, щоб реалізувати стан $^4\text{I}_{11/2}$ і отримати випромінювання з максимумом 980 нм, необхідний обмін енергією щонайменше через два кросрелаксаційні процеси – CR2 та CR1.

Реалізація стану $^4\text{S}_{3/2}$ відбувається за іншим механізмом. Іони Er , що знаходяться в стані $^2\text{H}_{11/2}$ можуть безвипромінювально релаксувати в стан $^4\text{S}_{3/2}$, оскільки енергетична відстань між рівнями невелика (близько $750 - 800 \text{ cm}^{-1}$), а енергія фононів за даними КРС спектроскопії становить близько $350 - 400 \text{ cm}^{-1}$.

Безвипромінювальні релаксаційні процеси переходу на нижчі рівні малоімовірні внаслідок великої енергетичної відстані між рівнем $^4\text{S}_{3/2}$ та нижчими енергетичними рівнями. Отже, аналіз представленої діаграми дозволяє встановити шляхи реалізації збуджених станів в іонах Er^{3+} , а також механізм випромінювальної та безвипромінювальної релаксації.

Температура зразків суттєво впливає на інтенсивність кожної смуги випромінювання, але не змінює їх спектрального розташування піків ФЛ (рис. 18). Зменшення інтенсивності ФЛ при високих температурах описується зміною ймовірностей випромінювальних і безвипромінювальних процесів. Залежність інтенсивності ФЛ випромінювання від температури описується відомою формулою [14*]:

$$I(T) = \frac{I_0}{1 + \frac{\omega_{nr}}{\omega_r} \exp\left(-\frac{E_t}{kT}\right)}, \quad (13)$$

де I_0 , – константа, k – стала Больцмана, ω_{nr} , ω_r – ймовірність безвипромінювальних і випромінювальних процесів, відповідно, E_t – термічна енергія активації люмінесценції.

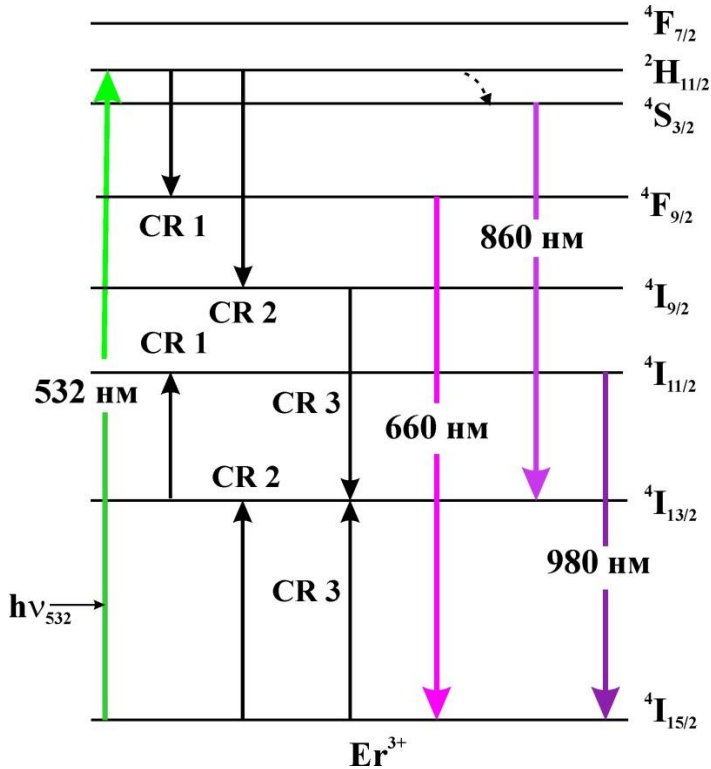


Рис. 19. Діаграма енергетичних рівнів в іонах Er^{3+} стекл $\text{Er}_2\text{S}_3\text{--Ag}_{0,05}\text{Ga}_{0,05}\text{Ge}_{0,95}\text{S}_2$ та випромінювальних/безвипромінювальних переходів при збудженні $\lambda=532$ нм.

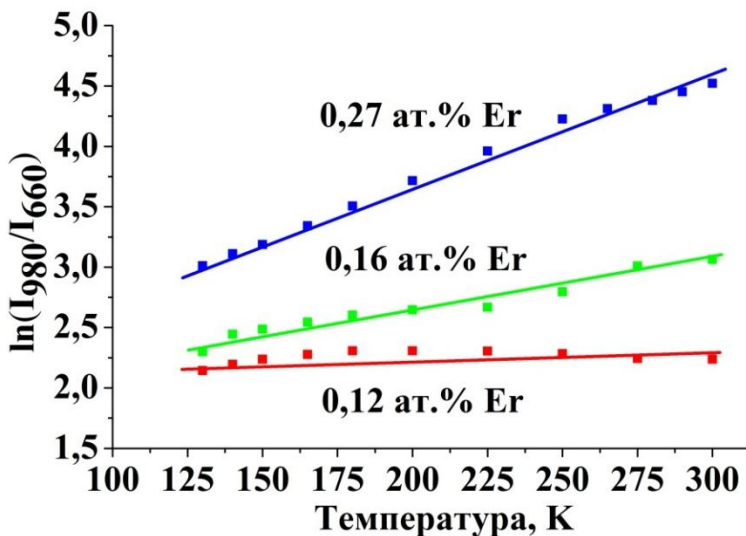


Рис. 20. Відношення інтегральних інтенсивностей ФЛ стекл $\text{Er}_2\text{S}_3\text{--Ag}_{0,05}\text{Ga}_{0,05}\text{Ge}_{0,95}\text{S}_2$ з різним вмістом ербію.

В досліджених нами сплавах залежність $I(T)$, що описана формулою (13), встановлена для смуги ФЛ із максимумом 860 нм. Розрахована на основі цих формули енергія активації E_t становить 90 ± 6 меВ. Отримане значення величини E_t добре узгоджується із енергією, яка необхідна для переходу іонів ербію зі стану $^4\text{S}_{3/2}$ в стан $^2\text{H}_{11/2}$. Це обумовлено тим, що зі збільшенням температури зразків, внаслідок невеликої енергетичної відстані між станами $^4\text{S}_{3/2}$ та $^2\text{H}_{11/2}$, носії можуть активуватись із стану $^4\text{S}_{3/2}$ в стан $^2\text{H}_{11/2}$, тим самим підсилюючи кросрелаксаційні процеси CR1 і CR2, і зменшуючи кількість іонів ербію в стані $^4\text{S}_{3/2}$. Такий перерозподіл концентрації збуджених станів в іонах ербію призводить до зменшення інтенсивності ФЛ із максимумом 860 нм при збільшенні температури.

При збільшенні температури зразків відбуваються зміни у співвідношенні між інтенсивностями смуг ФЛ. Це явище має важливе значення при конструюванні сенсорних приладів. Із рис. 20 видно, що існує лінійна залежність між відношенням $\ln(I_{980}/I_{660})$ та температурою зразків, тому досліджені стекла в обмеженому температурному інтервалі можуть

використовуватись як термічні сенсори. Згідно із рис. 20 чутливість таких сенсорів становить 0,01, 0,08 та 0,43 K⁻¹ для 0,12, 0,16 та 0,27 ат. % Er, відповідно.

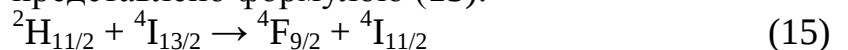
Одним із найважливіших чинників впливу на ФЛ в халькогенідах, окрім температури, є γ -опромінення. Інтерес до вивчення впливу γ -опромінення на їх оптичні властивості, з одного боку обумовлений необхідністю створення чутливих безконтактних детекторів γ -променів, а з іншого – радіаційною стійкістю халькогенідних напівпровідників щодо цього впливу. Із літературних джерел відомі дослідження спектрів оптичного поглинання γ -опромінених деяких типів стекол [15*]. Проте мало робіт присвячено вивченню впливу γ -опромінення на утворення дефектів, які призводять до зміни люмінесцентних властивостей напівпровідникових матеріалів легованих ербієм, що особливо важливо при конструюванні оптоелектронних приладів для сучасних космічних технологій.

При кімнатній температурі в спектральному діапазоні 400 – 1020 нм нами досліджено спектри ФЛ неопроміненого та γ -опроміненого дозами 1000 та 5000 Гр монокристалу (Ga_{69,75}La_{29,75}Er_{0,5})₂S₃₀₀ (рис. 21). При збудженні ФЛ лазерним випромінюванням із $\lambda=532$ нм в спектрах зареєстровано три інтенсивні смуги з максимумами 810, 850, 980 нм, а також мало інтенсивну смугу з максимумом – 655 нм, які відповідають переходам $^4I_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$, $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$, $^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ та $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ в іонах Er³⁺, відповідно.

Випромінювання при 850 нм виникає внаслідок безвипромінювальної релаксації іонів ербію зі збудженого стану $^2H_{11/2}$ у стан $^4S_{3/2}$. Найінтенсивніша смуга ФЛ при 810 нм зумовлена кросрелаксаційним процесом, внаслідок якого значна кількість іонів ербію переходить в стан $^4I_{9/2}$:



Смуги ФЛ із максимумами при 980 та 655 нм утворюються теж завдяки кросрелаксаційним процесам, що представлено формулою (15):



Сусідні іони ербію, які знаходяться в стані $^2H_{11/2}$ і $^4I_{13/2}$ внаслідок обміну енергією переходять в стани $^4F_{9/2}$ і $^4I_{11/2}$, відповідно. У збудженому стані $^4F_{9/2}$ ці іони обумовлюють ФЛ випромінювання із максимумом 655 нм, а в стані $^4I_{11/2}$ – смугу ФЛ із максимумом 980 нм.

Зменшення інтенсивності ФЛ при γ -опроміненні відбувається внаслідок утворення радіаційно-індукованих дефектів, які перешкоджають ефективному обміну енергією між іонами через кросрелаксацію. Зауважимо, що γ -опромінення зменшує інтенсивність ФЛ, але не змінює механізм виникнення збуджених станів та випромінювальної релаксації в іонах Er³⁺.

Найбільш інтенсивна ФЛ в монокристалі (Ga_{69,75}La_{29,75}Er_{0,5})₂S₃₀₀ (для неопроміненого та опроміненого зразків) зареєстрована в спектральному діапазоні 790 - 830 нм, що відповідає резонансним переходам $^4I_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ в іонах ербію. Тому було важливо дослідити спектр ФЛ, збуджуючи випромінюванням, довжина хвилі якого відповідає цим переходам.

При збудженні ФЛ випромінюванням із $\lambda=805$ нм виникають антистоксові та стоксові її компоненти із максимумами 525, 545, 660, 980 та 1540 нм (рис. 22, 23), що відповідають переходам $^2H_{11/2}$, $^4S_{3/2}$, $^4F_{9/2}$, $^4I_{11/2}$, $^4I_{13/2}$ в іонах Er³⁺, відповідно.

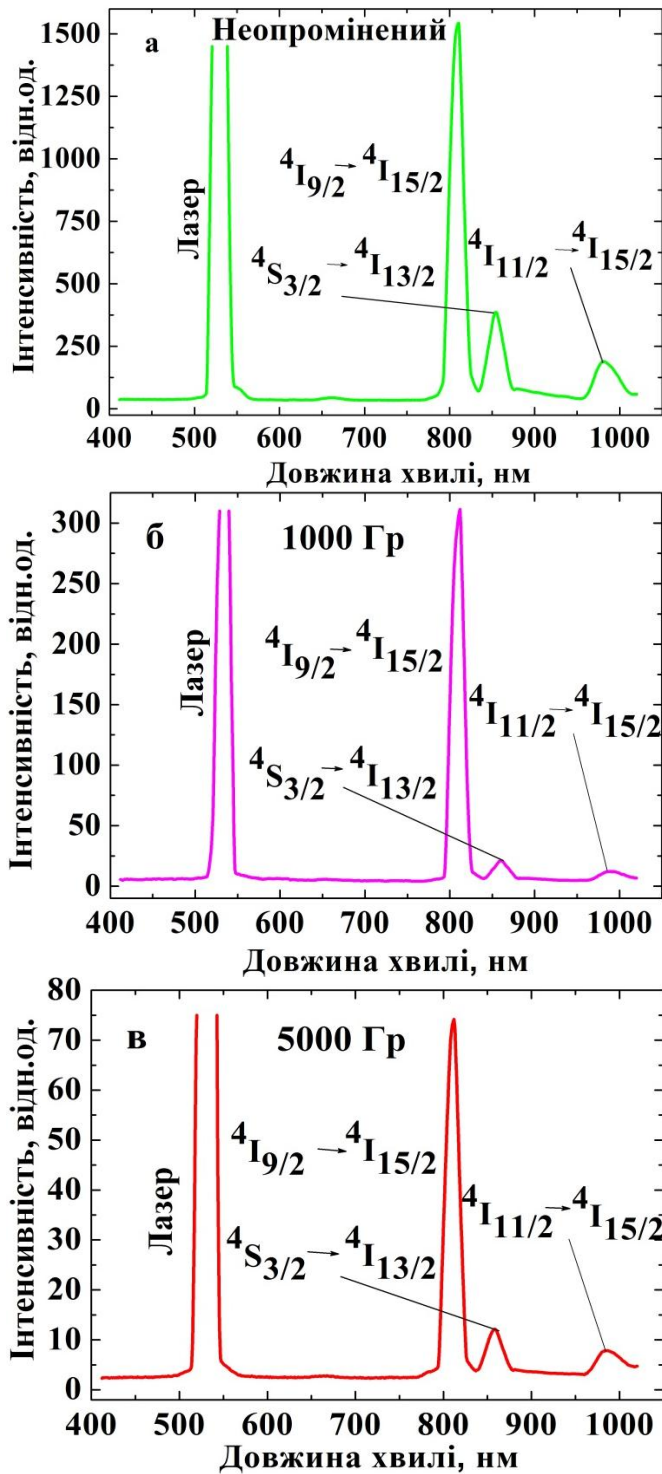


Рис. 21. Спектри ФЛ неопроміненого та γ -опроміненого різними дозами монокристалу $(\text{Ga}_{69,75}\text{La}_{29,75}\text{Er}_{0,5})_2\text{S}_{300}$.

805 нм дає підстави рекомендувати монокристал $(\text{Ga}_{69,75}\text{La}_{29,75}\text{Er}_{0,5})_2\text{S}_{300}$, як матеріал для перетворення ІЧ світла у видиме.

Таким чином, в γ -опромінених халькогенідних стеклах та монокристалах, зміна інтенсивності смуг ФЛ пов'язана з виникненням радіаційно-індукованих дефектів. Крім того, як свідчать дослідження антистоксової ФЛ (рис. 26), вони обумовлюють не тільки зменшення інтенсивності ФЛ, але й зміну механізму

На рис. 24 показана діаграма енергетичних переходів в іонах Er^{3+} . При збудженні їх випромінюванням з довжиною хвилі 805 нм іони ербію із основного стану можуть перейти в збуджений стан $^4\text{I}_{9/2}$. Крім того, іони ербію переходять із стану $^4\text{I}_{13/2}$ в стан $^2\text{H}_{11/2}$ безпосередньо, поглинаючи при цьому кванти світла або через енергетичний трансфер від сусідніх іонів Er^{3+} . Внаслідок цього виникає ФЛ з максимумами смуг при 525 та 545 нм, при цьому остання обумовлена безвипромінювальною релаксацією іонів в стан $^4\text{S}_{3/2}$. У нижчі енергетичні стани іони ербію безвипромінювально релаксувати не можуть, оскільки велика енергетична відстань та низька енергія фононів (для сульфідних напівпровідників становить близько $\sim 300 - 400 \text{ см}^{-1}$) робить цей процес малоімовірним. Тому реалізація станів $^4\text{F}_{9/2}$ і $^4\text{I}_{11/2}$, через які виникає ФЛ випромінювання при 660 і 980 нм, відбувається за допомогою кросрелаксації CR2 (формула 15). Крім того, інтенсивна ІЧ смуга ФЛ із максимумом 1540 нм (рис. 23) виникає завдяки утворенню великої кількості іонів ербію, що переходять в стан $^4\text{I}_{13/2}$ через кросрелаксацію CR1 (формула 14).

Запропонований механізм випромінювання дозволяє однозначно пояснити існування смуг антистоксової та стокової ФЛ. Висока інтенсивність «зеленої» ФЛ при збудженні лазером із довжиною хвилі випромінювання

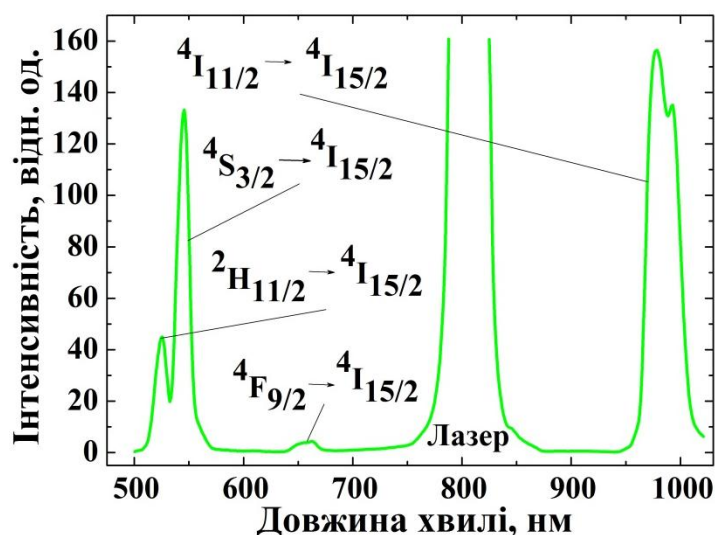


Рис. 22. Спектр ФЛ монокристалу $(\text{Ga}_{69,75}\text{La}_{29,75}\text{Er}_{0,5})_2\text{S}_{300}$ в діапазоні 500 – 1050 нм.

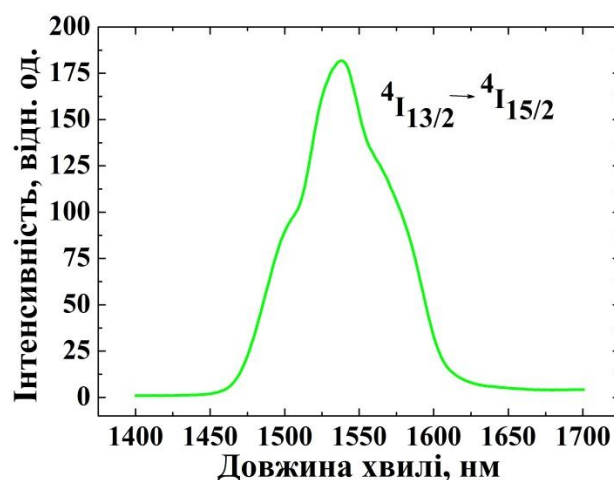


Рис. 23. Спектр ФЛ монокристалу $(\text{Ga}_{69,75}\text{La}_{29,75}\text{Er}_{0,5})_2\text{S}_{300}$ в діапазоні 1400 – 1700 нм.

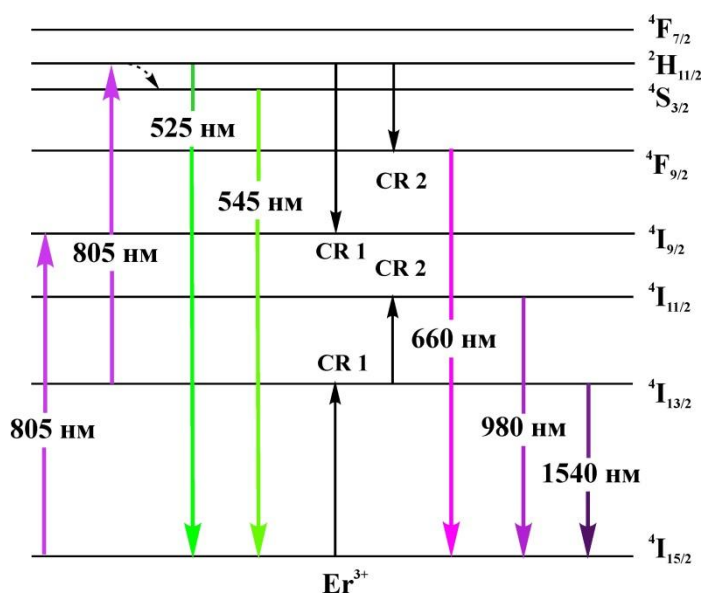


Рис. 24. Діаграма енергетичних рівнів в іонах Er^{3+} монокристалу $(\text{Ga}_{69,75}\text{La}_{29,75}\text{Er}_{0,5})_2\text{S}_{300}$ та випромінювальних/безвипромінювальних переходів при збудженні $\lambda=805$ нм.

випромінювання у зразках із вмістом Er 0,12 та 0,16 ат.%. Для зразка з високим вмістом ербію (0,27 ат.% Er) при опроміненні дозою 2000 Гр механізм випромінювання близький до неопромінених стекел $\text{Er}_2\text{S}_3\text{--Ag}_{0,05}\text{Ga}_{0,05}\text{Ge}_{0,95}\text{S}_2$ (див. рис. 9). Причину стабілізуючої ролі ербію в механізмі випромінювання γ -опромінених стекел було встановлено, дослідивши природу радіаційно-індукованих дефектів у халькогенідних стеклах, зокрема методом електронного парамагнітного резонансу (ЕПР). Дослідження цим методом в стеклах $\text{Er}_2\text{S}_3\text{--Ag}_{0,05}\text{Ga}_{0,05}\text{Ge}_{0,95}\text{S}_2$ проводились при кімнатній температурі. З ЕПР спектрів визначались концентрація спінів N_s , величина g-фактору та ширина ліній.

На рис. 27 наведено експериментальні та теоретично розраховані спектри ЕПР трьох зразків з концентраціями ербію 0,12; 0,16 і 0,27 ат. %, які були опромінені дозою 500 Гр. Розрахунок спектру проводився методом найменших квадратів. Встановлено, що форма лінії поглинання є гаусовою для всіх зразків, тобто має місце неоднорідне розширення лінії ЕПР. Ширина ЕПР ліній ΔH не є сталою, а має місце її збільшення з ростом вмісту ербію в стеклах. Для зразків з вмістом 0,12, 0,16 та 0,27 ат.% Er ΔH дорівнює 7,5, 8,0 та 8,5 Гс, відповідно. В рамках єдиної процедури підгонки отримано теоретичний опис спектру (рис. 27, штрихові лінії) та знайдено

параметри аксіально-симетричного g-тензора з $g_{\parallel}=2,0180$ та $g_{\perp}=2,0088$. Ці параметри є характерними для вакансійних центрів, що захопили домішковий атом.

Використовуючи реперний зразок MgO:Cr^{3+} , було визначено концентрацію дефектів $N_s=5,1 \times 10^{16} \text{ г}^{-1}$, $4,5 \times 10^{16} \text{ г}^{-1}$ та $2,9 \times 10^{16} \text{ г}^{-1}$ для зразків з вмістом 0,12, 0,16 та 0,27 ат.% Er, відповідно. Визначено, що у зразку з максимальним вмістом ербію (0,27 ат.% Er) величина N_s майже у два рази нижча, ніж у зразку з мінімальним

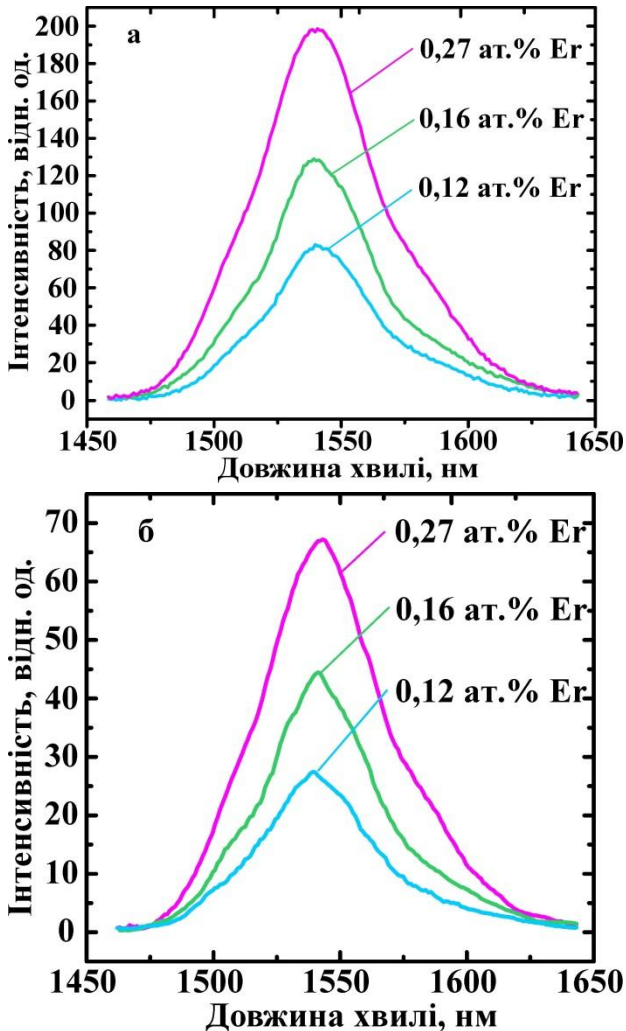


Рис. 25. Спектри стоксівської ФЛ γ -опромінених стекел перерізу $\text{Er}_2\text{S}_3\text{--Ag}_{0,05}\text{Ga}_{0,05}\text{Ge}_{0,95}\text{S}_2$ (поглинута доза: а – 500 Гр; б – 2000 Гр).

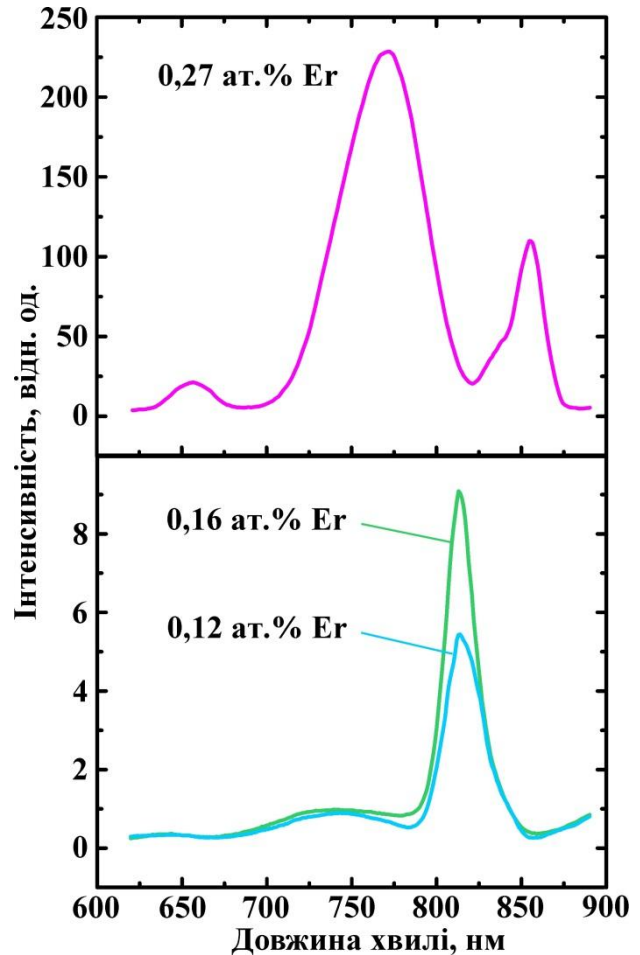


Рис. 26. Спектри антистоксівської ФЛ γ -опромінених стекел перерізу $\text{Er}_2\text{S}_3\text{--Ag}_{0,05}\text{Ga}_{0,05}\text{Ge}_{0,95}\text{S}_2$ (поглинута доза – 2000 Гр).

вмістом (0,12 ат.% Er). Ця залежність від концентрації Er підтверджує гіпотезу про участь вакансії у створенні парамагнітного дефекту, причому можна зробити висновок, що вакансія катіонна.

На рис. 28 показана залежність концентрації дефектів в зразках від дози опромінення. Видно, що зі зростанням дози γ -опромінення величина N_s швидко виходить на насичення. Така поведінка, в значній мірі, пов'язана з відсутністю у складі цих стекел кисню, високорухомі вакансії якого сприяють інтенсивній генерації парамагнітних дефектів.

З рис. 28 також видно, що при максимальних дозах опромінення для всіх зразків спостерігається незначне зменшення концентрації парамагнітних дефектів. Така особливість може бути пов'язана з вторинним перетворенням дефектів і формуванням нових, але вже непарамагнітних.

Таким чином встановлено, що при γ -опроміненні генеруються парамагнітні дефекти, концентрація яких залежить як від дози опромінення, так і від вмісту ербію в зразках. Як видно з рис. 27 та 28, наявність значної концентрації ербію в стеклах дещо пригнічує процес формування парамагнітних дефектів. З огляду на важливість

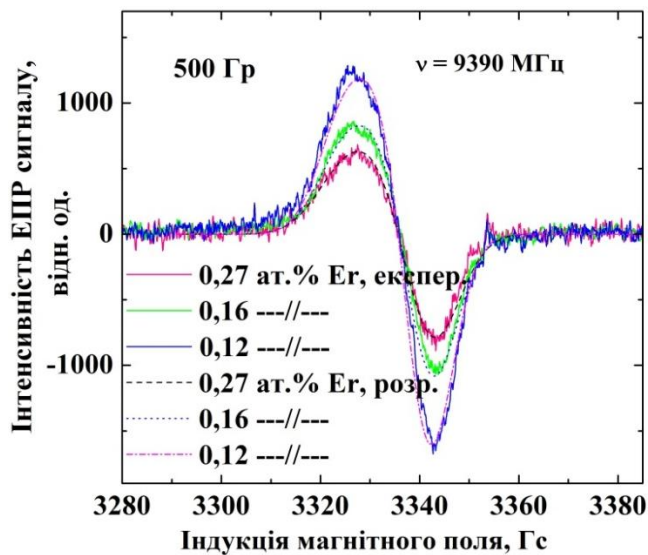


Рис. 27. Спектри ЕПР γ -опромінених стеклок перерізу $\text{Er}_2\text{S}_3\text{--Ag}_{0,05}\text{Ga}_{0,05}\text{Ge}_{0,95}\text{S}_2$ (поглинута доза 500 Гр). Суцільні лінії – експеримент, пунктир – теорія.

тестування ербію нами проведено виміри магнітної сприйнятливості зразків. Зокрема, магнітні властивості стеклок проаналізовано за допомогою кривих статичної намагніченості після γ -опромінення дозою $D = 2000$ Гр. Вони мають форму гістерезисної кривої, що доводить наявність феромагнетизму, як слабких парамагнітних слідів і наявності двох підсистем, парамагнітних і феромагнітних (або суперпарамагнітних). Незважаючи на те, що всі компоненти в сплавах відповідають за діамagnetизм, іон Er^{3+} має магнітний момент $9,9 \mu_B$ [16*]. Отже, знаючи намагніченість одного кластера B_0 , можна легко визначити кількість спінів в одному кластері згідно формули:

$$N_{cl} = k_B T / (9,9 \mu_B B_0), \quad (16)$$

де $B_0 = k_B T / M_{cl}$; $M_{cl} = \mu_{eff} N_{cl}$, – розмір кластера; N_{cl} – число спінів у феромагнітному кластері; μ_{eff} – ефективний магнітний момент атома в кластері.

Значення величин у формулі (16) наведені в таблиці 4. Феромагнітна намагніченість зразків з Er^{3+} пропорційна концентрації Er^{3+} , тоді як магнітне поле, необхідне для подолання енергії розмагнічування B_0 , веде себе протилежним чином, оскільки B_0 обернено пропорційно M_{cl} . Зміна числа спінів в одному феромагнітному кластері обчислювалася за формулою (16) і отримані значення приведені в

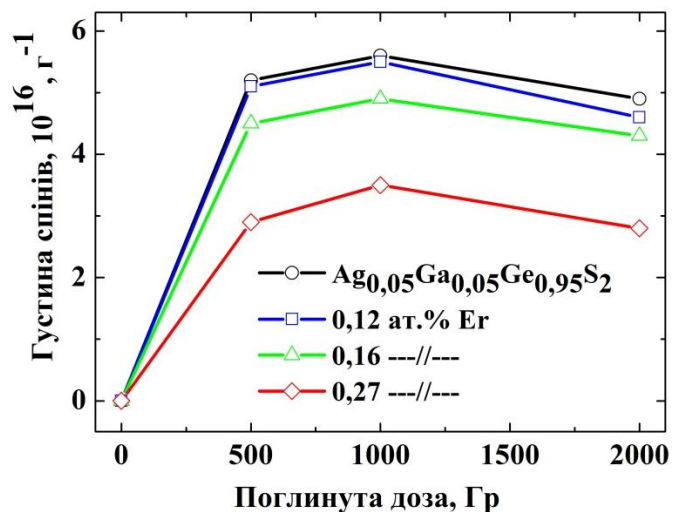


Рис. 28. Залежність концентрації парамагнітних дефектів стеклок перерізу $\text{Er}_2\text{S}_3\text{--Ag}_{0,05}\text{Ga}_{0,05}\text{Ge}_{0,95}\text{S}_2$ від дози γ -опромінення.

таблиці 4. Розмір феромагнітних включень однаковий для зразків 1 (0,12 ат.% Er) та 2 (0,16 ат.% Er) з меншою концентрацією Er^{3+} і зростає в 1,5 рази для зразка 3 з 0,27 ат. % Er.

Отже, встановлено, що при γ -опроміненні стекл $\text{Er}_2\text{S}_3\text{--Ag}_{0,05}\text{Ga}_{0,05}\text{Ge}_{0,95}\text{S}_2$ генеруються парамагнітні дефекти, концентрація яких є відносно низькою і залежить від дози опромінення та вмісту Er. Кінетика накопичення дефектів та отримані характеристики вказують на комплексну природу дефектів за участю вакансій.

З вимірів статичної намагніченості та аналізу отриманих даних встановлено, що магнітна поведінка ербію в стеклах обумовлена сумою внесків двох підсистем – парамагнітної і феромагнітної (або суперпарамагнітної). При цьому парамагнітний внесок обумовлено ізольованими іонами Er^{3+} , а феромагнітний – кластерами ербію, що вміщують близько 10^3 атомів.

Таблиця 4. Параметри, що визначають феромагнітну і парамагнітну намагніченість зразків з різним вмістом Er.

Зразок	M_s (емо/Г)	B_c , мТл	B_0 , мТл	χ_{C-W} , 10^{-7}	N_{PC}^* , 10^{19}Г^{-1}	N_{cl} , 10^3
1	0,028	18	45	2,6	9,33	1,00
2	0,033	15	45	1,9	6,8	1,00
3	0,035	30	30	3,54	12,7	1,50

* N_{PC} – концентрація парамагнітних центрів пов'язаних з Er^{3+} .

Парамагнітні центри (PC) не є обов'язково центрами випромінювальної рекомбінації або центрами, за допомогою яких відбувається обмін енергією. Водночас, отримані результати по визначенню магнітної сприйнятливості системи свідчать, що зі збільшенням в ній концентрації ербію зростає і кількість ербієвих кластерів. Збільшення концентрації кластерів впливає на обмін енергією між іонами Er^{3+} і, відповідно, на кількість іонів, що знаходяться в збудженому стані та на інтенсивність ФЛ.

Для практичного застосування у сучасній оптоелектронній техніці особливо важливо було дослідити виникнення та динаміку трансформації дефектів після γ -опромінення в халькогенідних стеклах, які леговані лантаноїдами (Er, Pr, Eu, Nd і ін.).

На сьогодні, у літературних джерелах недостатньо інформації про вплив γ -опромінення на утворення підсистеми дефектів в халькогенідних стеклах після низькотемпературного відпалу. Тому нами було проведено ЕПР дослідження для таких зразків: без ербію – $\text{Ag}_{0,05}\text{Ga}_{0,05}\text{Ge}_{0,95}\text{S}_2$; 0,12 ат. % Er – $\text{Ag}_{28}\text{Ga}_{28}\text{Ge}_{532}\text{Er}_2\text{S}_{1123}$; 0,27 ат.% – $\text{Ag}_{12}\text{Ga}_{12}\text{Ge}_{228}\text{Er}_2\text{S}_{483}$. Всі стекла піддавались γ -опроміненню дозою 1000 Гр. Зазначимо, що в неопромінених зразках сигнали ЕПР не реєструвалися. Це означає, що початкова концентрація парамагнітних дефектів нижче порогу чутливості ЕПР спектрометру.

Застосування відпалу при температурах 117, 130 і 145 °С, а також вимірювання ЕПР спектрів, що відновлюються за час експозиції зразків у повітрі,

показали, що перетворення спектрів при низькотемпературному відпалі не є тривіальним: відбувається не тільки зменшення концентрації парамагнітних центрів, які відповідають за ЕПР сигнали, але й змінюється спектр. Під час низькотемпературного відпалу рух вакансій і релаксація решітки викликають переорієнтацію РС і пониження симетрії. При тривалому зберіганні відпаленого зразка на повітрі характерні параметри сигналу ЕПР поступово повертаються до значень, які спостерігалися до відпалу.

На рис. 29 показано зменшення концентрації парамагнітних центрів для зразків з різним вмістом Ер. Зміни концентрації парамагнітних центрів описуються двома експонентами:

$$F(t_{\text{відп}}) = c + a \cdot \exp(-t/\tau_1) + b \cdot \exp(-t/\tau_2), \quad (17)$$

де a , b , τ_1 , τ_2 – константи, які відрізняються для різних зразків.

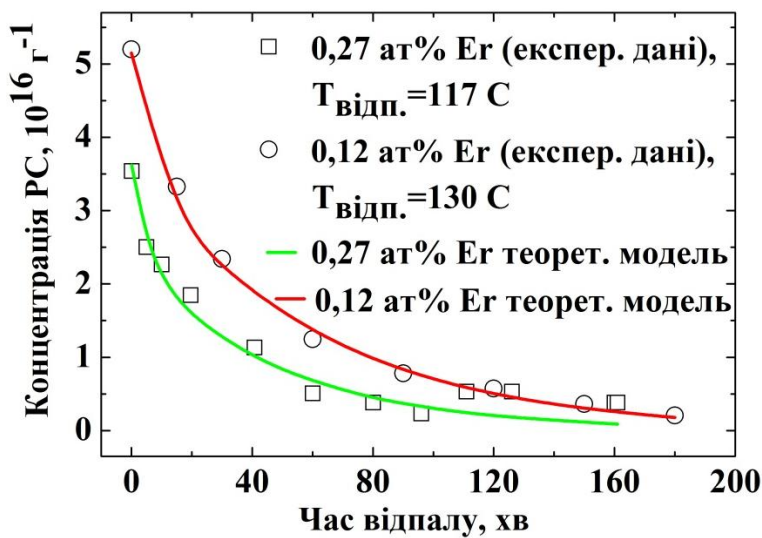


Рис. 29. Залежність концентрації парамагнітних центрів від часу відпалу для сплавів: 0,12 ат.% Ер ($T_{\text{відп}} = 130^\circ \text{C}$); 0,27 ат.% Ер ($T_{\text{відп}} = 117^\circ \text{C}$). Точки – експериментальні дані, лінії – розраховані за функціями часу.

Спільною властивістю для всіх зразків є наявність порівняно швидкої експоненційної функції з $\tau_1 = 6$ хв, що вказує на рух вакансій. Більше того, можна сказати, що парамагнітні центри містять вакансію сірки. Дійсно, атоми сульфуру мають максимальну швидкість дифузії і мінімальну енергію активації для дифузії. Відпал активує рух атома сульфуру до його вакансії (V_s), яка знаходиться на відстані другої координаційної сфери. У результаті парамагнітний центр зникає, оскільки Ga за відсутності V_s не проявляє парамагнетизм.

Друга експонента залежить

від концентрації Ер у зразках, а саме величина τ_2 більша у зразках з більшим вмістом ербію. Крім того, Ер збільшує вклад від другої експоненти. Цей факт свідчить про уповільнення релаксації решітки завдяки наявності у складі скла Ер. Якщо зразок після низькотемпературного відпалу залишається на повітрі протягом тривалого часу (близько 10 днів), сигнал ЕПР відновлюється майже повністю.

Таким чином, встановлено, що γ -опромінення скла призводить до утворення парамагнітних центрів. Вперше виявлено, що низькотемпературний ($95\text{--}145^\circ \text{C}$) відпал γ -опромінених зразків призводить до значного (до 25 разів) зменшення кількості парамагнітних центрів і до зниження симетрії всередині парамагнітного центру. Теоретичний аналіз процесу зміни концентрації парамагнітних центрів від часу відпалу показав, що цей процес описується сумою двох експонент. Залежність

довготривалого часу релаксації парамагнітних центрів від концентрації Ер вказує на стабілізацію структури скла при збільшенні вмісту цієї компоненти.

Отримані результати показали, що система парамагнітних дефектів є відображенням структурних перетворень, які відбуваються в склі в процесі γ -опромінення, низькотемпературного відпалу та взаємодії зразків з оточуючою атмосферою, що призводить до змін симетрії у локальному оточенні дефектів – від осового до моноклінного. Встановлена надзвичайно висока мобільність вакансій та можливість «гасіння» парамагнітних дефектів за рахунок незначного нагрівання стекл. Це створює можливість контролювати процес утворення радіаційних дефектів та продовжувати експлуатацію оптоелектронних приладів, в основі яких використовуються халькогенідні стекла $\text{Er}_2\text{S}_3\text{--Ag}_{0,05}\text{Ga}_{0,05}\text{Ge}_{0,95}\text{S}_2$.

ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ВИСНОВКИ

1. Встановлено оптимальні умови отримання халькогенідних стекл $\text{AgGaSe}_2 + \text{GeS}_2 \rightleftharpoons \text{AgGaS}_2 + \text{GeSe}_2$, $\text{HgS--Ga}_2\text{S}_3\text{--GeS}_2$, $\text{Er}_2\text{S}_3\text{--Ag}_{0,05}\text{Ga}_{0,05}\text{Ge}_{0,95}\text{S}_2$, $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{--La}_2\text{S}_3\text{--Er}_2\text{S}_3$ та монокристалів $(\text{Ga}_{55}\text{In}_{45})_2\text{S}_{300}$, $(\text{Ga}_{54,59}\text{In}_{44,66}\text{Er}_{0,75})_2\text{S}_{300}$, $(\text{Ga}_{70}\text{La}_{30})_2\text{S}_{300}$ та $(\text{Ga}_{69,75}\text{La}_{29,75}\text{Er}_{0,5})_2\text{S}_{300}$, які виявили високу розчинність іонів ербію в кристалічних і скляних середовищах.

Склоутворююча матриця на основі GeS_2 , модифікована домішкою HgS , що містить «важкий» метал, є достатньо стабільною і структурно близькою до дисульфиду германію. Варіацію основних структурних параметрів (середніх міжатомних відстаней, координаційних чисел) отримано заміною S на Se в системі $\text{AgGaSe}_2 + \text{GeS}_2 \rightleftharpoons \text{AgGaS}_2 + \text{GeSe}_2$, що приводить до структурної трансформації матриці та зміни катіонно-аніонних взаємодій.

2. Рентгеноструктурним методом досліджено монокристали $(\text{Ga}_{55}\text{In}_{45})_2\text{S}_{300}$, $(\text{Ga}_{54,59}\text{In}_{44,66}\text{Er}_{0,75})_2\text{S}_{300}$ та $(\text{Ga}_{70}\text{La}_{30})_2\text{S}_{300}$, $(\text{Ga}_{69,75}\text{La}_{29,75}\text{Er}_{0,5})_2\text{S}_{300}$ і встановлено, що зразки з індієм кристалізуються в гексагональній сингонії (пр. гр. P6_1), а з лантаном – в орторомбічній (пр. гр. $\text{Pna}2_1$). Додавання ербію не призводить до значних змін у кристалічній структурі сплавів, а лише до збільшення елементарної комірки.

Вперше за допомогою рентгенівської фотоелектронної спектроскопії проведено аналіз електронної структури монокристалів $(\text{Ga}_{55}\text{In}_{45})_2\text{S}_{300}$, $(\text{Ga}_{54,59}\text{In}_{44,66}\text{Er}_{0,75})_2\text{S}_{300}$, $(\text{Ga}_{70}\text{La}_{30})_2\text{S}_{300}$, $(\text{Ga}_{69,75}\text{La}_{29,75}\text{Er}_{0,5})_2\text{S}_{300}$ та розраховано енергії зв'язку основних елементів в неопромінених та опромінених Ag^+ -іонами монокристалах. Опромінення та легування ербієм не приводить до значних варіацій в спектрах РФС і не змінює розподіл енергії електронних станів в області валентної зони, що узгоджується з рентгеноструктурними дослідженнями.

3. Показано, що введення домішки HgS у склоподібний сплав на основі (100 - 75) мол.% GeS_2 не змінює енергії забороненої зони. Аналіз КРС спектрів дозволив виявити, що матриця формується з тетраедрів $[\text{GeS}_4]$, а домішка (HgS) впливає лише на спосіб об'єднання структурних одиниць у сітку скла.

Порівняльний аналіз проекції поверхні ліквідуса та оптичних властивостей стекл системи $\text{HgS--Ga}_2\text{S}_3\text{--GeS}_2$ засвідчив, що зміна енергії забороненої зони обумовлена введенням металічної домішки великого іонного радіуса (Hg) і не пов'язана з фазовими особливостями сплавів. Близькі іонні радіуси Ga та Ge

сприяють заміщенню в катіонній підрешітці, тому не призводять до значних змін оптичних параметрів стекол на основі GeS_2 .

4. Показано, що заміна халькогену ($\text{S} \rightarrow \text{Se}$) є ефективним методом зміни енергії забороненої зони у склоподібних напівпровідниках. При зменшенні GeS_2 у сплавах системи $\text{AgGaSe}_2 + \text{GeS}_2 \rightleftharpoons \text{AgGaS}_2 + \text{GeSe}_2$ виявлено нелінійну залежність оптичних параметрів від компонентного складу скла, що обумовлено трансформацією структури скла. Встановлено, що структурні зміни відбуваються внаслідок заміни тетраедрів $[\text{GeS}_4]$, які формують склоутворюючу сітку змішаними структурними одиницями $[\text{GeSe}_3\text{S}]$, $[\text{GeSe}_2\text{S}_2]$ та $[\text{GeSeS}_4]$, а при малому вмісті GeS_2 виникає нове упорядкування матриці та формування тетраедрів $[\text{GeSe}_{4/2}]$, які об'єднані через вершини.

Аналіз спектрів КРС та оптичного поглинання засвідчили: зі збільшенням вмісту Er_2S_3 відбувається зменшення параметру «стрімкості» та коефіцієнта поглинання в сплавах $\text{Er}_2\text{S}_3\text{--Ag}_{0,05}\text{Ga}_{0,05}\text{Ge}_{0,95}\text{S}_2$, що обумовлено упорядкуванням матриці скла. Структурні зміни у таких стеклах полягають у тому, що при збільшенні концентрації ербію зростає кількість домінуючих структурних одиниць $[\text{Ge}(\text{Ga})\text{S}_4]$, які формують сітку скла і зменшується кількість структурних груп $[\text{S}_3\text{Ge}(\text{Ga})\text{--}(\text{Ga})\text{GeS}_3]$, які виникають в сплавах при недостатці халькогену.

5. У спектрах оптичного поглинання халькогенідних монокристалів та склоподібних сплавів, які леговані ербієм, виникають вузькі смуги поглинання, що пов'язані з переходами в f-оболонці іонів Er^{3+} . Встановлено, що монокристалам $(\text{Ga}_{55}\text{In}_{45})_2\text{S}_{300}$, $(\text{Ga}_{54,59}\text{In}_{44,66}\text{Er}_{0,75})_2\text{S}_{300}$ та $(\text{Ga}_{70}\text{La}_{30})_2\text{S}_{300}$, $(\text{Ga}_{69,75}\text{La}_{29,75}\text{Er}_{0,5})_2\text{S}_{300}$ характерні прямі оптичні переходи в області фундаментального краю поглинання. Енергія забороненої зони монокристалів $(\text{Ga}_{55}\text{In}_{45})_2\text{S}_{300}$ та $(\text{Ga}_{54,59}\text{In}_{44,66}\text{Er}_{0,75})_2\text{S}_{300}$, які кристалізуються в гексагональній сисингонії, є вища порівняно з $(\text{Ga}_{70}\text{La}_{30})_2\text{S}_{300}$ та $(\text{Ga}_{69,75}\text{La}_{29,75}\text{Er}_{0,5})_2\text{S}_{300}$, яким характерна орторомбічна структура та слабо залежить від легування ербієм. Збільшення напівширини основних смуг в спектрах КРС та збільшення коефіцієнта поглинання у кристалах, легованих ербієм, пов'язано зі збільшенням числа дефектів, які створюють у забороненій зоні неперервний розподіл енергетичних рівнів.

6. Досліджені халькогенідні стекла та монокристали, нелеговані ербієм, при кімнатній температурі не проявляють ФЛ. У стеклах системи $\text{AgGaSe}_2 + \text{GeS}_2 \rightleftharpoons \text{AgGaS}_2 + \text{GeSe}_2$ з різним відношенням S/Se при низьких температурах ($\sim 80\text{ K}$) виникає широка смуга ФЛ, характерна для рекомбінаційного випромінювання. Таким чином, показано, що легування ербієм є ефективним методом отримання на основі халькогенідних напівпровідників світловипромінюючих середовищ перспективних у фотоніці та оптоелектроніці.

У всіх халькогенідних напівпровідниках, які леговані ербієм виявлено інтенсивні смуги ФЛ у видимому та ІЧ діапазонах. Встановлено, що степенева функція визначає залежність інтегральної інтенсивності антистоксової ФЛ від потужності збудження лазерним випромінюванням, довжина хвилі якого відповідає резонансним переходам в іонах Er^{3+} . На основі діаграми енергетичних рівнів встановлено механізм виникнення збуджених станів і випромінювальної релаксації в іонах ербію та показано важливу роль процесів обміну енергією між сусідніми іонами Er^{3+} .

7. Показано, що халькогенідні стекла є ефективними нелінійно-оптичними матеріалами. Створена просторова нецентросиметричність заряду в скляному середовищі при когерентному двочастотному опроміненні, дозволяє керувати інтенсивністю сигналу високих гармонік при зміні густини енергії фундаментального променя. Явище виникнення фотоіндукованих ГДГ та ГТГ розкриває унікальну можливість застосування халькогенідних стекел в оптоелектронних пристроях, які працюють одночасно на подвоєних і потрійних частотних сигналах.

П'єзооптичні вимірювання показали високу фотоіндуковану нелінійно-оптичну чутливість та залежність п'єзооптичних коефіцієнтів від густини двочастотного лазерного збудження в γ -опроміненому монокристалі $(\text{Ga}_{54,59}\text{In}_{44,66}\text{Er}_{0,75})_2\text{S}_{300}$. Встановлено, що одночасна дія на зразки двох чинників: γ - та двочастотного лазерного опромінення відіграє основну роль у виникненні фотоіндукованого п'єзооптичного ефекту, що є основою для створення чутливих інструментів для реєстрації γ -променів методами еластооптики.

8. Встановлено вплив компонентного складу та гомеополярних зв'язків в халькогенідних стеклах $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{--La}_2\text{S}_3\text{--Er}_2\text{S}_3$ на ефективність та перерозподіл інтенсивностей ФЛ при різних температурах. Побудовано модель, яка описує процеси поглинання світлових фотонів, перехід іонів Er^{3+} у збуджені стани та механізм випромінювальної / безвипромінювальної релаксації з участю фононної підсистеми скляної матриці. Визначено максимуми смуг збудження ФЛ, які є оптимальними для отримання ефективного випромінювання. Кінетика затухання ФЛ свідчить, що процеси випромінювання пов'язані з переходами на f-оболонці іонів Er^{3+} , які знаходяться в різних двох позиціях: рівномірно розподілені по склоутворюючій матриці та знаходяться в сформованих кластерах.

9. На прикладі стекел $\text{Er}_2\text{S}_3\text{--Ag}_{0,05}\text{Ga}_{0,05}\text{Ge}_{0,95}\text{S}_2$ за допомогою теоретичної моделі та експериментальних даних залежності інтенсивності ФЛ від температури, розраховано термічну енергію активації, яка визначає енергетичну відстань між збудженими станами $^2\text{H}_{11/2}$, і $^4\text{S}_{3/2}$ в іонах Er^{3+} . Дослідження температурних залежностей ФЛ в халькогенідних стеклах на основі $\text{Er}_2\text{S}_3\text{--Ag}_{0,05}\text{Ga}_{0,05}\text{Ge}_{0,95}\text{S}_2$ та монокристалі $(\text{Ga}_{54,59}\text{In}_{44,66}\text{Er}_{0,75})_2\text{S}_{300}$ свідчить, що вони можуть бути використані, як матеріали для високоточних термосенсорів. Розрахована чутливість сенсорів залежить від вмісту ербію, стану (склоподібного чи кристалічного) речовини та впливу фононної підсистеми на ймовірність випромінювальної релаксації в іонах Er^{3+} .

10. Встановлено, що в γ -опроміненому монокристалі $(\text{Ga}_{69,75}\text{La}_{29,75}\text{Er}_{0,5})_2\text{S}_{300}$ зберігається механізм випромінювання ФЛ, водночас зменшується її інтенсивність. В халькогенідних стеклах $\text{Er}_2\text{S}_3\text{--Ag}_{0,05}\text{Ga}_{0,05}\text{Ge}_{0,95}\text{S}_2$ γ -опромінення призводить до змін у механізмі виникнення збуджених станів та випромінювальної релаксації в іонах Er^{3+} , що впливає на співвідношення інтенсивностей смуг ФЛ. Причиною варіації спектрів ФЛ у склоподібному та кристалічному середовищах є виникнення радіаційно-індукованих дефектів. Результати досліджень свідчать про можливість застосування халькогенідів, легованих ербієм, як сенсорів γ -опромінення, з яких монокристали демонструють вищу резистивність.

11. Виявлено, що збільшенні концентрації ербію в γ -опромінених склоподібних сплавах $\text{Er}_2\text{S}_3\text{--Ag}_{0,05}\text{Ga}_{0,05}\text{Ge}_{0,95}\text{S}_2$ призводить до збільшення кількості кластерів, що впливає на обмін енергією між іонами Er^{3+} і, відповідно, на інтенсивність ФЛ. Модель «двох позицій» іонів ербію (кластерна та атомна) в халькогенідній матриці корелює із результатами досліджень її статичної намагніченості, які свідчать, що магнітні властивості ербію визначаються парамагнітною та феромагнітною підсистемами.

Встановлено значний вплив низькотемпературного (100 – 145 °C) вакуумного відпалу на концентрацію парамагнітних дефектів, утворених при γ -опроміненні. Доведено, що в цих сплавах γ -індукованими парамагнітними центрами є Ga-V_S. Теоретичний аналіз зміни концентрації парамагнітних центрів від часу відпалу показав, що процес описується сумою двох експонент – швидкий спад, пов'язаний з рухом вакансій та довготривалий, що відповідає релаксації склоутворюючої матриці.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

- 1*. Казанкин О. Н., Марковский Л. Я. Неорганические люминофоры. Л. : Химия, 1975. 192 с.
- 2*. Hyperfine interactions in YAB:Ho³⁺: A high-resolution spectroscopy investigation / A. Baraldi, R. Capelletti, M. Mazzer. *Phys. Rev. B*. 2007. Vol. 76. P. 165130.
- 3*. Flux growth and luminescence of Ho:YAl₃(BO₃)₄ and PrAl₃(BO₃)₄ crystals / E. V. Koporulina, N. I. Leonyuk, D. Hansen [and others]. *J. Cryst. Growth*. 1998. Vol. 191. P. 767–773.
- 4*. The modulated structure and frequency upconversion of CaLa₂(MoO₄)₄:Ho³⁺/Yb³⁺ phosphors prepared by microwave synthesis / C. S. Lim, A. S. Aleksandrovsky, M. S. Molokeev [and others]. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2015. Vol. 17. P. 19278–19287.
- 5*. Microwave Sol-Gel Synthesis of CaGd₂(MoO₄)₄:Er³⁺/Yb³⁺ Phosphors and Their Upconversion Photoluminescence Properties / C. S. Lim, V. V. Atuchin, A. S. Aleksandrovsky [and others]. *J. Am. Ceram. Soc.* 2015. Vol. 98. P. 3223–3230.
- 6*. Electronic spectra of Cs₂NaYbF₆ and crystal field analyses of YbX₆³⁻ (X=F, Cl, Br) M. F. Reid, P. A. Tanner. *J. Phys. Chem.* 2006. Vol. 110. P. 14939–14942.
- 7*. Up- and down-conversion emissions from Er³⁺ doped K₂YF₅ and K₂YbF₅ / P. A. Loiko, N. M. Khaidukov, J. Mendez-Ramos [and others]. *J. Lumin.* 2016. Vol. 170. P. 1–7.
- 8*. Блецкан Д. И. Кристаллические и стеклообразные халькогениды Si, Ge, Sn и сплавы на их основе : монография в 2-х томах. Ужгород : Закарпаття, 2004. 290 с.
- 9*. Phonon sideband of Eu³⁺ in sodium borate glasses / S. Tanabe, S. Todoroki, K. Hirao [and others]. *J Non Cryst Solids*. 1990. Vol.122. P. 59–65.
- 10*. Phonon sideband spectra and local structure around Eu³⁺ ions in sodium silicate glasses / S. Todoroki, S. Tanabe, K. Hirao [and others]. *J Non Cryst Solids*. 1991. Vol. 136. P. 213–218.
- 11*. EPR study of defect formation and gamma-irradiation effects in Ge-S-Ga glasses / E. A. Zhilinskaya, V. Kh. Kudojarova, Z. G. Ivanova. *Phys chem glasses*. 1996. Vol. 37(2). P. 68–72.

- 12*. Пирсон У. Кристаллохимия и физика металлов и сплавов. В 2 т. Т. 1. М. : Мир, 1977. 471 с.
- 13*. Second-order nonlinear optical effects in BiB_3O_6 glass fibers / I. V. Kityk, A. Majchrowski. *Opt. Mater.* 2004. Vol. 25. P. 33–37.
- 14*. Quantum yield of luminescence of Ag nanoclusters dispersed within transparent bulk glass vs. glass composition and temperature / A. S. Kuznetsov, J. J. Velazquez, V. K. Tikhomirov [and others]. *J. Appl. Phys. Lett.* 2012. Vol. 101. P. 251106–251111.
- 15*. Threshold restoration effects in γ -irradiated chalcogenide glasses / O. I. Shpotyuk, A. P. Kovalskiy, T. S. Kavetskiy, R. Ya. Golovchak // *J. Non-Cryst. Solids.* 2005. Vol. 351. P. 993–997.
- 16*. Legvold S. Rare Earth Metals and Alloys. Ferromagnetic Materials / Ed. by E. P. Wohlfarth. Amsterdam : North-Holland Publ. Comp. 1980. Vol. 1. P. 183–295.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Статті наукових періодичних видань, які індексовано в наукометричних базах даних Scopus та Web of Science Core Collection

1. 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.
2. Concentration dependence of the optical properties of glassy alloys in the $\text{HgS--Ga}_2\text{S}_3\text{--GeS}_2$ system / A. H. Kevshyn, **V. V. Halyan**, H. Ye. Davydyuk, O. V. Parasyuk, I. I. Mazurets. *Glass Phys. Chem.* 2010. Vol. 36. P. 27–32.
3. IR Photoluminescence in $\text{Ag}_{0.05}\text{Ga}_{0.05}\text{Ge}_{0.95}\text{S}_2\text{--Er}_2\text{S}_3$ / **V. V. Halyan**, A. H. Kevshyn, G. Ye. Davydyuk, M. V. Shevchuk, S. V. Voronyuk. *Ukr. J. Phys.* 2010. Vol. 55. P. 1278–1281.
4. Green, red and infrared luminescence in glasses of the system $\text{Ag}_{0.05}\text{Ga}_{0.05}\text{Ge}_{0.95}\text{S}_2\text{--Er}_2\text{S}_3$ / **V. V. Halyan**, A. H. Kevshyn, H. Ye. Davydyuk, M. V. Shevchuk. *J. Phys. Stud.* 2012. Vol. 16. P. 3705-1–3705-5.
5. Role of structural ordering on optical properties of the glasses $\text{Ag}_{0.05}\text{Ga}_{0.05}\text{Ge}_{0.95}\text{S}_2\text{--Er}_2\text{S}_3$ / **V. V. Halyan**, V. V. Strelchuk, V. O. Yukhymchuk, A. H. Kevshyn, G. Ye. Davydyuk, M. V. Shevchuk, S. V. Voronyuk. *Physica B Condens. Matter.* 2013. Vol. 411. P. 35–39.
6. Mechanism of anti-stokes photoluminescence in $\text{Ag}_{0.05}\text{Ga}_{0.05}\text{Ge}_{0.95}\text{S}_2\text{--Er}_2\text{S}_3$ glassy alloys / **V. V. Halyan**, A. H. Kevshin, G. Ye. Davydyuk, N. V. Shevchuk. *Glass Phys. Chem.* 2013. Vol. 39. P. 52–56.
7. Phase equilibria in the quasi-ternary system $\text{Ag}_2\text{S--Ga}_2\text{S}_3\text{--In}_2\text{S}_3$ and optical properties of $(\text{Ga}_{55}\text{In}_{45})_2\text{S}_{300}$, $(\text{Ga}_{54.59}\text{In}_{44.66}\text{Er}_{0.75})_2\text{S}_{300}$ single crystals / I. A. Ivashchenko, I. V. Danyliuk, I. D. Olekseyuk, V. Z. Pankevych, **V. V. Halyan** / *J Solid State Chem.* 2015. Vol. 227. P. 255–264.
8. EPR of γ -induced defects and their effects on the photoluminescence in the glasses of the $\text{Ag}_{0.05}\text{Ga}_{0.05}\text{Ge}_{0.95}\text{S}_2\text{--Er}_2\text{S}_3$ system / **V. V. Halyan**, A. A. Konchits, B. D. Shanina, S. V. Krasnovyd, O. O. Lebed, A. H. Kevshyn, M. V. Shevchuk, A. V. Bodnaruk, V. O. Yukhymchuk. *Radiat. Phys. Chem.* 2015. Vol. 115. P. 189–195.

9. Electronic structure of $(\text{Ga}_{55}\text{In}_{45})_2\text{S}_{300}$ and $(\text{Ga}_{54.59}\text{In}_{44.66}\text{Er}_{0.75})_2\text{S}_{300}$ single crystals / O. Y. Khyzhun, **V. V. Halyan**, I. V. Danyliuk, I. A. Ivashchenko. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 2016. Vol. 27. P. 3258–3264.
10. Isothermal sections of the quasi-ternary systems $\text{Ag}_2\text{S}(\text{Se})\text{--Ga}_2\text{S}(\text{Se})_3\text{--In}_2\text{S}(\text{Se})_3$ at 820 K and the physical properties of the ternary phases $\text{Ga}_{5.5}\text{In}_{4.5}\text{S}_{15}$, $\text{Ga}_6\text{In}_4\text{Se}_{15}$ and $\text{Ga}_{5.5}\text{In}_{4.5}\text{S}_{15}:\text{Er}^{3+}$, $\text{Ga}_6\text{In}_4\text{Se}_{15}:\text{Er}^{3+}$ / I. A. Ivashchenko, I. V. Danyliuk, L. D. Gulay, **V. V. Halyan**, I. D. Olekseyuk. *J Solid State Chem.* 2016. Vol. 237. P. 113–120.
11. Temperature influence on the optical properties of erbium-doped $\text{Ag}_{0.05}\text{Ga}_{0.05}\text{Ge}_{0.95}\text{S}_2$ glasses / **V. V. Halyan**, A. H. Kevshyn, M. V. Shevchuk, S. A. Fedosov, P. P. Shygorin. *J. Phys. Stud.* 2016. Vol. 20. P. 3401-1–3401-4.
12. Effect of temperature on the structure and luminescence properties of $\text{Ag}_{0.05}\text{Ga}_{0.05}\text{Ge}_{0.95}\text{S}_2\text{--Er}_2\text{S}_3$ glasses / **V. V. Halyan**, I. V. Kityk, A. H. Kevshyn, I. A. Ivashchenko, G. Lakshminarayana, M. V. Shevchuk, A. Fedorchuk, M. Piasecki. *J. Lumin.* 2017. Vol. 181. P. 315–320.
13. Laser stimulated piezo-optics of γ -irradiated $(\text{Ga}_{55}\text{In}_{45})_2\text{S}_{300}$ and $(\text{Ga}_{54.59}\text{In}_{44.66}\text{Er}_{0.75})_2\text{S}_{300}$ single crystals / I. V. Kityk, V. O. Yukhymchuk, A. Fedorchuk, **V. V. Halyan**, I. A. Ivashchenko, I. D. Oleksieyuk, M. A. Skoryk, G. Lakshminarayana, A. M. El-Naggar, A. A. Albassam, O. O. Lebed, M. Piasecki. *J. Alloys Compd.* 2017. Vol. 722. P. 265–271.
14. $(\text{Ga}_{54.59}\text{In}_{44.66}\text{Er}_{0.75})_2\text{S}_{300}$ single crystal: novel material for detection of γ -radiation by photoinduced nonlinear optical method / I. V. Kityk, **V. V. Halyan**, A. H. Kevshyn, I. A. Ivashchenko, I. D. Olekseyuk, O. O. Lebed, G. Lakshminarayana, M. Piasecki. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 2017. Vol. 28. P. 14097–14102.
15. NIR and visible luminescence features of erbium doped $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{--La}_2\text{S}_3$ glasses / I. V. Kityk, **V. V. Halyan**, V. O. Yukhymchuk, V. V. Strelchuk, I. A. Ivashchenko, Ya. Zhydashchinskii, A. Suchocki, I. D. Olekseyuk, A. G. Kevshyn, M. Piasecki. *J Non Cryst Solids.* 2018. Vol. 498. P. 380–385.
16. Physical Properties of the $(\text{Ga}_{70}\text{La}_{30})_2\text{S}_{300}$, $(\text{Ga}_{69.75}\text{La}_{29.75}\text{Er}_{0.5})_2\text{S}_{300}$ Single Crystals / I. A. Ivashchenko, **V. V. Halyan**, A. H. Kevshyn, T. Y. Kubatska, V. M. Rosolovska, P. V. Tishchenko, I. D. Olekseyuk. *Acta Phys. Pol.* 2018. Vol. 133. P. 994–996.
17. $(\text{Ga}_{55}\text{In}_{45})_2\text{S}_{300}$ Nanocrystallites as Novel Materials for Nonlinear Optical Detection of Gamma Radiation / I. V. Kityk, K. Ozga, **V. Halyan**, I. A. Ivashchenko, M. Piasecki. *MRS Adv.* 2018. Vol. 3 (31). P. 1783–1788.
18. Electronic structure and optical properties of $(\text{Ga}_{70}\text{La}_{30})_2\text{S}_{300}$ and $(\text{Ga}_{69.75}\text{La}_{29.75}\text{Er}_{0.5})_2\text{S}_{300}$ single crystals, novel light-converting materials / **V. V. Halyan**, O. Y. Khyzhun, I. A. Ivashchenko, A. H. Kevshyn, I. D. Olekseyuk, P. Tyshchenko, O. P. Vovk, Y. V. Bulik. *Physica B Condens. Matter.* 2018. Vol. 544. P. 10–16.
19. Growth of the $(\text{Ga}_{69.5}\text{La}_{29.5}\text{Er})_2\text{S}_{300}$ Single Crystal and Mechanism of Stokes Emission / **V. V. Halyan**, I. A. Ivashchenko, A. H. Kevshyn, I. D. Olekseyuk, P. V. Tishchenko, A. P. Tretyak. *J. Nano- Electron. Phys.* 2019. Vol. 11. P. 01008-1–01008-4.
20. Exploration of Nonlinear Optical Features of $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{--La}_2\text{S}_3$ Glasses for Optoelectronic Applications / A. M. El Naggar, A. A. Albassam, G. Lakshminarayana, **V. V. Halyan**, I. A. Ivashchenko, A. H. Kevshyn. *Glass Phys. Chem.* 2019. Vol. 45. P. 467–471.

21. Photoluminescence features and nonlinear-optical properties of the $\text{Ag}_{0.05}\text{Ga}_{0.05}\text{Ge}_{0.95}\text{S}_2\text{--Er}_2\text{S}_3$ glasses / **V. V. Halyan**, V. O. Yukhymchuk, Ye. G. Gule, K. Ozga, K. J. Jedryka, I. A. Ivashchenko, M. A. Skoryk, A. H. Kevshyn, I. D. Olekseyuk, P. V. Tishchenko, M. V. Shevchuk, M. Piasecki. *Opt. Mater.* 2019. Vol. 90. P. 84–88.
22. Local structure and kinetics of paramagnetic defects, induced by γ -irradiation of the erbium doped $\text{Ag}_5\text{Ga}_5\text{Ge}_{95}\text{S}_{200}$ glasses / A. A. Konchits, B. D. Shanina, V. O. Yukhymchuk, **V. V. Halyan**, S. V. Krasnovyd, O. O. Lebed, M. V. Shevchuk. *Physica B Condens. Matter.* 2020. Vol. 583. P. 412030-1–412030-6.

Статті у наукових фахових періодичних виданнях України

23. The structure of glassy HgS--GeS_2 / **V. V. Halyan**, H. Ye. Davydyuk, O. V. Parasyuk, A. H. Kevshyn. *Semiconductor Physics, Quantum Electronics and Optoelectronics*. 2005. Vol. 8. P. 35–37.
24. Glass formation region and X-ray analysis of the glassy alloys in $\text{AgGaSe}_2+\text{GeS}_2\rightleftharpoons\text{AgGaS}_2+\text{GeSe}_2$ system / **V. V. Halyan**, M. V. Shevchuk, G. Ye. Davydyuk, S. V. Voronyuk, A. H. Kevshyn, V. V. Bulatetsky. *Semiconductor Physics, Quantum Electronics and Optoelectronics*. 2009. Vol. 12. P. 138–142.
25. The features of infrared photoluminescence in glasses of the system $\text{Ag}_{0.05}\text{Ga}_{0.05}\text{Ge}_{0.95}\text{S}_2\text{--Er}_2\text{S}_3$ at various intensity and wavelength of excitation / **V. V. Halyan**, A. H. Kevshyn, G. Ye. Davydyuk, M. V. Shevchuk, S. V. Voronyuk. *Photoelectronics*. 2011. Vol. 20. C. 49–52.
26. Вплив заміни S на Se на спектри оптичного поглинання склоподібних сплавів $\text{Ag}_{1,6}\text{Ga}_{1,6}\text{Ge}_{31,2}\text{S}_{61,6-x}\text{Se}_x$ / **В. В. Галян**, А. Г. Кевшин, І. А. Іващенко, М. В. Шевчук. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2016. Т. 17, № 3. С. 342–346.
27. The quasi-ternary system $\text{La}_2\text{S}_3\text{--Er}_2\text{S}_3\text{--Ga}_2\text{S}_3$ and quaternary compounds of the composition $\text{La}(\text{Pr})_{1.5}\text{Tb}(\text{Y}, \text{Ho})_{1.5}\text{Ga}_{1.67}\text{S}_7$ / Inna Ivashchenko, Iryna Danyliuk, Lubomir Gulay, **Volodymyr Halyan**, Petro Tishchenko, Ivan Olekseyuk. *Chemistry of Metals and Alloys*. 2016. Vol. 9. P. 105–112.
28. Оптичне поглинання халькогенідних стекол $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{--La}_2\text{S}_3$ легованих ербієм / **В. В. Галян**, А. Г. Кевшин, І. А. Іващенко, І. Д. Олексеюк, І. В. Данилюк, Г. П. Шаварова. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2017. Т. 18, № 3. С. 342–346.
29. Безконтактні оптичні термосенсиори на основі монокристалу $(\text{Ga}_{54.59}\text{In}_{44.66}\text{Er}_{0.75})_2\text{S}_{300}$ / **В. В. Галян**, І. А. Іващенко, А. Г. Кевшин, І. Д. Олексеюк, А. П. Третяк, П. В. Тищенко. *Сенсорна електроніка і мікросистемні технології*. 2018. Т. 15, № 1. С. 44–52.
30. Optical properties of the $\text{Ag}_{28}\text{Ga}_{28}\text{Ge}_{532}\text{Er}_2\text{S}_{1123}$ and $\text{Ag}_{12}\text{Ga}_{12}\text{Ge}_{228}\text{Er}_2\text{S}_{483}$ glasses / **V. V. Halyan**, I. D. Olekseyuk, I. A. Ivashchenko, A. H. Kevshyn, P. V. Tishchenko, M. V. Shevchuk. *Photoelectronics*. 2018. V. 27. C. 131–136.
31. Фотолюмінесценція стекол $70\text{Ga}_2\text{S}_3\text{--}30\text{La}_2\text{S}_3$ легованих ербієм / **В. В. Галян**, І. А. Іващенко, А. Г. Кевшин, І. Д. Олексеюк, П. В. Тищенко. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2018. Т. 19, № 4. С. 331–335.

Монографії

32. Фазові рівноваги, області склоутворення та фізичні властивості фаз у системах $\text{AgGaS}_2+\text{Ge}(\text{Sn})\text{Se}_2\rightleftharpoons\text{AgGaSe}_2+\text{Ge}(\text{Sn})\text{S}_2$: монографія / М. В. Шевчук,

В. В. Галян, А. Г. Кевшин. Луцьк : Вежа-Друк, 2016. – 152 с. ISBN 978-617-7272-87-7.

33. Фазові рівноваги та властивості проміжних фаз у системах на основі сполук Ag_2X , $\text{B}^{\text{III}}_2\text{X}_3$, R_2X_3 (B^{III} – Ga, In; R – Y, La, Pr, Tb, Ho, Er; X – S, Se) : монографія / І. Д. Олексюк, І. В. Данилюк, І. А. Іващенко, Л. Д. Гулай, **В. В. Галян**. Луцьк : Вежа-Друк, 2017. – 140 с. ISBN 978-966-940-120-5.
34. Mechanism of photoluminescence in erbium-doped chalcogenide / **V. V. Halyan**, I. A. Ivashchenko, in book: Luminescence – OLED Technology and Applications, edited by prof. S. L. Pyshkin. Intechopen, 2018. P. 1–22. DOI: 10.5772/intechopen.81445.

Наукові праці апробаційного характеру

35. Патент на корисну модель 95507 Україна, МПК С30В 11/00. Спосіб одержання монокристалів $(\text{Ga}_{55}\text{In}_{45})_2\text{S}_{300}$ / І. Д. Олексюк, І. А. Іващенко, І. В. Данилюк, **В. В. Галян**, В. З. Панкевич.; заявник і патентоутримувач Східноєвропейський національний університет імені Лесі Українки. – № u201407822, заявл. 11.07.2014; опубл. 25.12.2014, Бюл. №24/2014.
36. Патент на корисну модель 115554 Україна, МПК С30В 1/00. Спосіб одержання монокристалу $\text{Ga}_{5,46}\text{In}_{4,47}\text{Er}_{0,07}\text{S}_{15}$ / І. Д. Олексюк, І. А. Іващенко, І. В. Данилюк, **В. В. Галян**, В. З. Панкевич.; заявник і патентоутримувач Східноєвропейський національний університет імені Лесі Українки. – № u201609407, заявл. 12.09.2016; опубл. 25.04.2017, Бюл. №8/2017.
37. Патент на корисну модель 134908 Україна, МПК С30В 11/00 Спосіб одержання монокристала $(\text{Ga}_{70}\text{La}_{30})_2\text{S}_{300}$ / І. Д. Олексюк, І. А. Іващенко, **В. В. Галян**, В. З. Панкевич, П. В. Тищенко, В. С. Козак.; заявник і патентоутримувач Східноєвропейський національний університет імені Лесі Українки. – № u201812959, заявл. 27.12.2018; опубл. 10.06.2019, Бюл. №11/2019.
38. Патент на корисну модель 135212 Україна, МПК С30В 1/00. Спосіб одержання монокристалу $(\text{Ga}_{69,75}\text{La}_{29,75}\text{Er}_{0,5})_2\text{S}_{300}$ / І. Д. Олексюк, І. А. Іващенко, **В. В. Галян**, В. З. Панкевич, П. В. Тищенко, В. С. Козак.; заявник і патентоутримувач Східноєвропейський національний університет імені Лесі Українки. – № u201812960, заявл. 27.12.2018; опубл. 25.06.2019, Бюл. №12/2019.
39. 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. V Международная конференция «Аморфные и микрокристаллические полупроводники» : сб. трудов г. Санкт-Петербург, Россия, 19–21 июня 2006 г. – Санкт-Петербург : Политехн. ун-т, 2006. – С. 162.
40. 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. IV Міжнародна наукова конференція «Фізика неупорядкованих систем», присвяченої 75-річчю від дня народження Ярослава Дутчака : матер. конференції м. Львів, 14-16 жовтня 2008 р. – Львів : ЛНУ, 2008. – С. 117–118.
41. 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. XII Міжнародна конференція з фізики і технології тонких плівок МКФТТП-XII : зб.

- тез Міжн. конф. м. Івано-Франківськ, 18-23 травня 2009 р. – Івано-Франківськ : ПНУ ім. Василя Стефаника, 2009. – С. 158–159.
42. 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 : programme and abstracts. Vilnius, Lithuania, 15-19 June 2009. – Vilnius : Universitas Vilnensis, 2009. – P. 103.
 43. Антистоксівська фотолюмінесценція в склоподібних сплавах 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. V Українська наукова конференція з фізики напівпровідників УНКФН-5 : зб. тез. Україна м. Ужгород, 9–15 жовтня 2011 р. – Ужгород: УжНУ, 2011. – С. 97–98.
 44. Вплив температури на фотолюмінесцентні властивості склоподібних сплавів системи $\text{Ag}_{0,05}\text{Ga}_{0,05}\text{Ge}_{0,95}\text{S}_2\text{--Er}_2\text{S}_3$ / А. Г. Кевшин, **В. В. Галян**, Г. Є. Давидюк, М. В. Шевчук. V Українська наукова конференція з фізики напівпровідників УНКФН-5 : зб. тез. Україна м. Ужгород, 9–15 жовтня 2011 р. – Ужгород: УжНУ, 2011. – С. 250.
 45. Фотолюмінесценція стекел $\text{Ag}_{0,05}\text{Ga}_{0,05}\text{Ge}_{0,95}\text{S}_2\text{--Er}_2\text{S}_3$ у видимому та близькому інфрачервоному діапазоні / **В. В. Галян**, А. Г. Кевшин, Г. Є. Давидюк, М. В. Шевчук. X Міжнародна конференція «Фізичні явища в твердих тілах» : матеріали 10-ої Міжн. конф., Україна м. Харків, 6-9 грудня 2011 р. – Харків : ХНУ ім. В. Н. Каразіна, 2011. – С. 38.
 46. Механізм стоксівської та антистоксівської люмінесценції при збудженні довжинлю хвилі 532, 980 нм в стеклах 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. VI Міжнародна наукова конференція «Релаксаційні, нелінійні й акустооптичні процеси та матеріали» РНАОПМ'2012 : матеріали VI Міжнар. наук. конф., Україна м. Луцьк – Шацькі озера 25-29 травня 2012 р. – Луцьк : ВНУ ім. Лесі Українки, 2012. – С. 34–35.
 47. Фізичні властивості одержаних на базі дисульфиду германію халькогенідних стекел / А. Г. Кевшин, **В. В. Галян**, Г. Є. Давидюк, М. В. Шевчук. VI Міжнародна наукова конференція «Релаксаційні, нелінійні й акустооптичні процеси та матеріали» РНАОПМ'2012 : матеріали VI Міжнар. наук. конф., Україна м. Луцьк – Шацькі озера 25-29 травня 2012 р. – Луцьк : ВНУ ім. Лесі Українки, 2012. – С. 214.
 48. Одержання монокристалів $(\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x)_2\text{S}_3$, $0.47 \leq x \leq 0.57$ та вивчення їх оптичних властивостей / І. В. Данилюк, І. А. Іващенко, **В. В. Галян**, В. З. Панкевич, Г. Є. Давидюк, І. Д. Олексюк. II Всеукраїнська науково-практична конференція молодих вчених та студентів «Фізика та хімія твердого тіла: стан, досягнення і перспективи» : зб. тез. Україна м. Луцьк 25-26 жовтня 2012 р. – Луцьк : ЛНТУ, 2012. – С. 224–227.
 49. Вплив температури на люмінесцентні властивості стекел 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, С. А. Федосов, М. В. Шевчук. V науково-практична конференція «Електроніка та інформаційні технології» : зб. матер. V наук. практ. конф. Україна м. Львів – Чинадієво –

Мукачево 29 серпня – 1 вересня 2013 р. Львів : ЛНУ ім. Івана Франка, 2013. – С. 117.

50. Фотолюмінесценція та ЕПР дефектів, індукованих γ -опроміненням, в стеклах системи $(100-X)\text{Ag}_{0,05}\text{Ga}_{0,05}\text{Ge}_{0,95}\text{S}_2-(X)\text{Er}_2\text{S}_3$ халькогенідних стеклол / **В. В. Галян**, А. А. Кончиць, Б. Д. Шаніна, В. О. Юхимчук, С. В. Красновид, О. О. Лебедь, А. Г. Кевшин, М. В. Шевчук. VII Міжнародна наукова конференція «Релаксаційні, нелінійні й акустооптичні процеси та матеріали» : матеріали VII Міжнар. наук. конф. Україна м. Луцьк – Шацькі озера 8-12 червня 2014 р. Луцьк : Вежа-Друк, 2014. – С. 113.
51. ЕПР дефектів, індукованих γ -опроміненням та їх вплив на фотолюмінесценцію в стеклах системи $\text{Ag}_{0,05}\text{Ga}_{0,05}\text{Ge}_{0,95}\text{S}_2-\text{Er}_2\text{S}_3$ / А. Г. Кевшин, А. А. Кончиць, Б. Д. Шаніна, В. О. Юхимчук, С. В. Красновид, О. О. Лебедь, **В. В. Галян**, М. В. Шевчук, А. В. Бондарук, А. П. Третяк. I Міжнародна наукова конференція «Актуальні проблеми фундаментальних наук» : матер. I Міжнар. наук. конф. Україна м. Луцьк – Шацькі озера 30 травня – 3 червня 2015 р. Луцьк : Вежа-Друк, 2015. – С. 133.
52. Локальна структура та кінетика парамагнітних дефектів, індукованих γ -опроміненням в стеклах системи $(100-X)\text{Ag}_{0,05}\text{Ga}_{0,05}\text{Ge}_{0,95}\text{S}_2-(X)\text{Er}_2\text{S}_3$ / **В. В. Галян**, А. А. Кончиць, Б. Д. Шаніна, В. О. Юхимчук, С. В. Красновид, О. О. Лебедь, А. Г. Кевшин, М. В. Шевчук. VIII Міжнародна наукова конференція «Релаксаційні, нелінійні й акустооптичні процеси та матеріали» : матеріали VIII Міжнар. наук. конф. Україна м. Луцьк – Шацькі озера 1-4 червня 2016 р. Луцьк : Вежа-Друк, 2016. – С. 88–90.
53. Optical Absorption Spectra and Photoluminescence of $\text{Ag}_{1,6}\text{Ga}_{1,6}\text{Ge}_{31,2}\text{S}_{61,6-x}\text{Se}_x$ Glassy Alloys / S. A. Fedosov, I. A. Ivashchenko, **V. V. Halyan**, A. H. Kevshyn, M. V. Shevchuk. IX International Conference «Topical Problems of Semiconductor Physics» : Abstract Book IX Inter. Conf. Ukraine Truskavets, May 16-20, 2016, Stryi : UKRPOL Publishing House, 2016. – P. 47.
54. Вплив γ -опромінення на спектри фотолюмінесценції монокристалу $(\text{Ga}_{54,59}\text{In}_{44,66}\text{Er}_{0,75})_2\text{S}_{300}$ / **В. В. Галян**, І. А. Іващенко, І. Д. Олексюк, А. Г. Кевшин, А. П. Третяк, О. О. Лебедь, О. М. Новосад, А. Б. Тимошук. II Міжнародна наукова конференція «Актуальні проблеми фундаментальних наук» : матер. II Міжнар. наук. конф. Україна м. Луцьк – Шацькі озера 1-5 червня 2017 р. Луцьк : Вежа-Друк, 2017. – С. 33.
55. Physical properties of the $(\text{Ga}_{70}\text{La}_{30})_2\text{S}_{300}$, $(\text{Ga}_{69,75}\text{La}_{29,75}\text{Er}_{0,5})_2\text{S}_{300}$ single crystals / I. A. Ivashchenko, I. D. Olekseyuk, **V. V. Halyan**, A. H. Kevshyn, T. Y. Kubatska, V. M. Rosolovska, P. Tishchenko, A. Selezhen. 5th International Conference on Oxide Materials for Electronic Engineering – fabrication, properties and applications OMEE-2017 : Book of Abstracts 5th Inter. Conf. Ukraine Lviv, May 29 – June 2, 2017, Lviv : Polytechnic National University, 2017. – P. 159.
56. Спектр поглинання та фотолюмінесценція монокристалу $(\text{Ga}_{69,75}\text{La}_{29,75}\text{Er}_{0,5})_2\text{S}_{300}$ / **В. В. Галян**, І. А. Іващенко, А. Г. Кевшин, І. Д. Олексюк, П. В. Тищенко, С. А. Федосов, І. А. Третяк, М. В. Шевчук. IX Міжнародна наукова конференція «Релаксаційні, нелінійні й акустооптичні процеси та матеріали» : матеріали IX

Міжнар. наук. конф. Україна м. Луцьк – Шацькі озера 1-5 червня 2018 р. Луцьк : Вежа-Друк, 2018. – С. 55.

57. Photoluminescence features of er-doped chalcogenide glasses and crystals. / **V. V. Halyan**, I. A. Ivashchenko, A. H. Kevshyn, A. P. Tretiyak. XVII Міжнародна Фреїківська конференція з фізики і технології тонких плівок та наносистем : зб. тез. Міжнар. Фреїківської конф. Україна м. Івано-Франківськ 20-25 травня 2019 р. Івано-Франківськ : ПНУ ім. Василя Стефаника, 2019. – С. 310.

АНОТАЦІЯ

Галян В.В. Випромінювання світла в халькогенідних монокристалах систем Ga–In(La)–S та склоподібних сплавах утворених бінарними халькогенідами Ag₂S(Se), HgS, Ga(La)₂S(Se)₃, GeS₂ легованих ербієм.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.10 – фізика напівпровідників і діелектриків. – Ужгородський національний університет, Міністерство освіти і науки України, Ужгород, 2020.

Дисертація присвячена вивченню закономірностей впливу компонентного складу, дефектоутворення, γ-опромінення, температури на процеси поглинання, механізми випромінювання у халькогенідних монокристалах і склоподібних сплавах легованих ербієм.

Проаналізовано вплив модифікуючих та легуючих домішок на оптичні властивості халькогенідів. Встановлено механізми збудження, випромінювальної / безвипромінювальної релаксації випромінюючих центрів та досліджено нелінійно-оптичні властивості у халькогенідних склоподібних сплавах. На основі моделі енергетичних рівнів в іонах Er³⁺ проілюстровано шляхи переходу іонів Er³⁺ у збуджені стани та виникнення ФЛ внаслідок безвипромінювальної релаксації зі збудженого стану вищої енергії або / та кросрелаксаційних процесів між сусідніми іонами ербію.

У склоподібних сплавах Er₂S₃–Ag_{0,05}Ga_{0,05}Ge_{0,95}S₂ та Ga₂S₃–La₂S₃–Er₂S₃ було створено просторову нецентросиметричність заряду методом когерентного лазерного опромінення із фундаментальною та подвоєною частотою. Халькогенідні стекла є ефективними нелінійно-оптичними матеріалами, в яких одночасно співіснують фотоіндуковані генерація другої гармоніки (ГДГ) та генерація третьої гармоніки (ГТГ).

Виявлено високу чутливість ФЛ випромінювання до температурних змін в халькогенідних стеклах та радіаційну стійкість щодо γ-опромінення в монокристалічних халькогенідах. Встановлено, що радіаційно-індуковані дефекти в склоподібних сплавах Er₂S₃–Ag_{0,05}Ga_{0,05}Ge_{0,95}S₂ впливають на ФЛ властивості, обумовлюють зміну механізму виникнення збуджених станів та випромінювальну релаксацію в іонах Er³⁺. Експериментальні результати ЕПР досліджень та їх теоретичний аналіз свідчить, що зміна концентрації парамагнітних центрів від часу відпалу обумовлена рухом вакансій та релаксацією склоутворюючої матриці. Доведено, що в досліджених склоподібних сплавах γ-індукованими парамагнітними центрами є Ga-V_S.

Ключові слова: халькогенідний напівпровідник, фотолюмінесценція, структура, комбінаційне розсіювання світла, оптичне поглинання, нелінійна оптика, γ -опромінення, парамагнітний дефект.

АННОТАЦИЯ

Галян В.В. Излучение света в халькогенидных монокристаллах систем Ga-In(La)-S и стеклообразных сплавах образованных бинарными халькогенидами $\text{Ag}_2\text{S(Se)}$, HgS , $\text{Ga(La)}_2\text{S(Se)}_3$, GeS_2 легированных эрбием.

Диссертация на соискание ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 01.04.10 – физика полупроводников и диэлектриков. – Ужгородский национальный университет, Министерство образования и науки Украины, Ужгород, 2020.

Диссертация посвящена изучению закономерностей влияния компонентного состава, дефектообразования, γ -облучения, температуры на процессы поглощения, механизмы излучения в халькогенидных монокристаллах и стеклообразных сплавах легированных эрбием.

Проанализировано влияние модифицирующих и легирующих примесей на оптические свойства халькогенидов. Установлены механизмы возбуждения, излучательной / безызлучательной релаксации излучающих центров и исследованы нелинейно-оптические свойства в халькогенидных стеклообразных сплавах. На основе модели энергетических уровней в ионах Er^{3+} проиллюстрировано пути перехода ионов Er^{3+} в возбужденные состояния и возникновение ФЛ вследствие безызлучательной релаксации из возбужденного состояния высшей энергии и / или кросрелаксационных процессов между соседними ионами эрбия.

В стеклообразных сплавах $\text{Er}_2\text{S}_3\text{--Ag}_{0,05}\text{Ga}_{0,05}\text{Ge}_{0,95}\text{S}_2$ и $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{--La}_2\text{S}_3\text{--Er}_2\text{S}_3$ было создано пространственную нецентросимметричность заряда методом когерентного лазерного облучения с фундаментальной и удвоенной частотой. Халькогенидные стекла являются эффективными нелинейно-оптическими материалами, в которых одновременно сосуществуют фотоиндуцированные генерация второй гармоники (ГВГ) и генерация третьей гармоники (ГТГ).

Выявлена высокая чувствительность ФЛ излучения к температурным изменениям в халькогенидных стеклах и радиационная стойкость к γ -облучению в монокристаллических халькогенидах. Установлено, что радиационно-индуцированные дефекты в стеклообразных сплавах $\text{Er}_2\text{S}_3\text{--Ag}_{0,05}\text{Ga}_{0,05}\text{Ge}_{0,95}\text{S}_2$ влияют на ФЛ свойства, обуславливают изменение механизма возникновения возбужденных состояний и излучательную релаксацию в ионах Er^{3+} . Экспериментальные результаты ЭПР исследований и их теоретический анализ показывает, что изменение концентрации парамагнитных центров от времени отжига обусловлено движением вакансий и релаксацией стеклообразующей матрицы. Доказано, что в исследованных стеклообразных сплавах γ -индуцированными парамагнитными центрами являются Ga-V_S .

Ключевые слова: халькогенідний напівпровідник, фотолюмінесценція, структура, комбінаційне розсіювання світла, оптичне поглинання, нелінійна оптика, γ -облучение, парамагнітний дефект.

SUMMARY

Halyan V.V. Light emission in chalcogenide single crystals of Ga–In(La)–S systems and glassy alloys formed by binary erbium-doped chalcogenides of $\text{Ag}_2\text{S}(\text{Se})$, HgS , $\text{Ga}(\text{La})_2\text{S}(\text{Se})_3$, GeS_2 .

The thesis for obtaining a scientific degree of the Doctor of Physical and Mathematical Sciences by the major in 01.04.10 – Semiconductor and Dielectric Physics. – Uzhhorod National University, Ministry of Education and Science of Ukraine, Uzhhorod, 2020.

The thesis is devoted to the studying the patterns of influence of component composition, defect formation, γ -irradiation, and temperature on absorption processes, emission mechanisms in chalcogenide single crystals and erbium-doped glassy alloys.

Theoretical principles of emitting junctions and non-emitting relaxation in the 4f-shell of rare-earth metals are considered. It is conducted an analysis of the electronic structure of the basic configuration of free rare-earth metals (REM) ions and splitting of levels of the shielded 4f-shell in crystalline / glassy matrices, which is caused by the cumulative influence of Coulomb, spin-orbit interaction forces and weak action of static crystal field. The main factors facilitating the emitting / non- emitting relaxation of emission centers in chalcogenide semiconductors are determined.

It is established that the replacement of chalcogen ($\text{S} \rightarrow \text{Se}$) in the glassy alloys of $\text{AgGaSe}_2 + \text{GeS}_2 \rightleftharpoons \text{AgGaS}_2 + \text{GeSe}_2$ system leads to the change in the structural matrix units and is an effective method of influence on the band gap energy value. Glasses with high sulfur content are formed from tetrahedra $[\text{GeS}_4]$, but the mixed structural units are formed at replacement of sulfur by selenium, which disorganize the glass structure. Analysis of Raman spectra shows that the further increase of selenide component leads to new ordering and formation of the glass-forming matrix based on structural units: $[\text{GeSe}_{4/2}]$, $[\text{Ge}_2\text{Se}_{8/2}]$, $[\text{GeSe}_3\text{S}]$ and $[\text{GeSe}_2\text{S}_2]$.

Based on the Raman spectra, it was established that the most intense frequency bands in $(\text{Ga}_{55}\text{In}_{45})_2\text{S}_{300}$ and $(\text{Ga}_{54,59}\text{In}_{44,66}\text{Er}_{0,75})_2\text{S}_{300}$ single crystals correspond to oscillations in Ga-S_4 tetrahedra and In-S_5 trigonal bipyramids. An increase in absorption coefficient in the erbium-doped sample and increase of full-width at half-maximum of bands of Raman spectra indicate an increase in concentration of defects and additional defect levels with a continuous energy distribution within the band gap. It is established that the direct optical transitions in the fundamental absorption edge region are typical for the single crystals of $(\text{Ga}_{55}\text{In}_{45})_2\text{S}_{300}$, $(\text{Ga}_{54,59}\text{In}_{44,66}\text{Er}_{0,75})_2\text{S}_{300}$ and $(\text{Ga}_{70}\text{La}_{30})_2\text{S}_{300}$, $(\text{Ga}_{69,75}\text{La}_{29,75}\text{Er}_{0,5})_2\text{S}_{300}$.

The influence of modifying and doping impurities on the optical properties of chalcogenides is analyzed. The study of the optical absorption spectra of the erbium-doped chalcogenide semiconductors showed that the narrow absorption bands, which are associated with transitions of Er^{3+} ions in the f-shell, appear in the impurity absorption region. It is established of excitation mechanisms, emitting / non- emitting relaxation of emission centers and the study of nonlinear optical properties in chalcogenide glassy alloys.

The photoluminescence excitation in $\text{Er}_2\text{S}_3\text{--Ag}_{0,05}\text{Ga}_{0,05}\text{Ge}_{0,95}\text{S}_2$ glasses by laser irradiation with a wavelength corresponding to the resonant transitions in Er^{3+} ions causes its intense occurrence in the visible and infrared ranges of spectrum. The integral intensity

of the photoluminescence bands is determined by the power function depending on the excitation power. It is established that energy exchange processes between neighboring erbium ions play an important role in the mechanisms of occurrence and relaxation of excited Er^{3+} states.

The model of energy levels in Er^{3+} ions denote the ways of transition of Er^{3+} ions into the excited states and occurrence of photoluminescence due to non-emitting relaxation from the excited state of higher energy and / or cross-relaxation processes between neighboring erbium ions. By approximating the photoluminescence curves, it is established that the attenuation of emission is determined by two processes described by exponential dependences. Such situation takes place because Er^{3+} ions are evenly distributed on the glass-forming matrix and / or participate in the creation of clusters.

The spatial non-centrosymmetry of charge was created by the method of coherent laser irradiation with fundamental and double frequency in the glassy alloys of $\text{Er}_2\text{S}_3\text{--Ag}_{0,05}\text{Ga}_{0,05}\text{Ge}_{0,95}\text{S}_2$ and $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{--La}_2\text{S}_3\text{--Er}_2\text{S}_3$. It is shown that chalcogenide glasses are effective nonlinear optical materials, where the photoinduced second-harmonic generation (SHG) coexists with the third-harmonic generation (THG), which is promising for their use in optoelectronic devices.

It was found the high sensitivity of photoluminescence emission to the temperature changes in chalcogenide glasses and radiation resistance to γ -irradiation of single crystals. The photoinduced piezooptic effect, which occurs in the single crystal of $(\text{Ga}_{54,59}\text{In}_{44,66}\text{Er}_{0,75})_2\text{S}_{300}$, due to simultaneous exposure to γ -irradiation and two-color laser processing, is a sensitive tool for detecting the high-energy rays by elastooptic method.

The radiation-induced defects in the glassy alloys of $\text{Er}_2\text{S}_3\text{--Ag}_{0,05}\text{Ga}_{0,05}\text{Ge}_{0,95}\text{S}_2$ affect the photoluminescence properties, cause a change in mechanism of occurrence of excitation states and emitting relaxation in Er^{3+} ions. It is established a significant effect of low-temperature vacuum annealing (95 – 145 °C) on the number of paramagnetic defects during preliminary γ -irradiation of chalcogenide glasses of $\text{Er}_2\text{S}_3\text{--Ag}_{0,05}\text{Ga}_{0,05}\text{Ge}_{0,95}\text{S}_2$. Experimental results of EPR and theoretical analysis show that the change in concentration of paramagnetic centers from time of annealing is stipulated by the movement of vacancies (fast component) and relaxation of glass-forming matrix (long-term component). It is proved that γ -induced paramagnetic centers in the glassy alloys under study are Ga-V_S .

Key words: chalcogenide semiconductor, photoluminescence, structure, Raman scattering, optical absorption, nonlinear optics, γ -irradiation, paramagnetic defect.