

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО
ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования «Саратовский национальный исследовательский
государственный университет имени Н.Г. Чернышевского»

Кафедра общей, теоретической и компьютерной физики

**Оптические и электронные свойства халькогенидных стекол,
легированных ионами редкоземельных элементов**

АВТОРЕФЕРАТ ВЫПУСКНОЙ КВАЛИФИКАЦИОННОЙ БАКАЛАВРСКОЙ РАБОТЫ
студентки 4 курса 4022 группы
направления 03.03.02 «Физика» института физики
Паршиной Нины Дмитриевны

Научный руководитель

Профессор, д.ф.-м.н. _____  _____ Е.А. Романова

Зав. кафедрой

Профессор, д.ф.-м.н. _____  _____ В.М. Аникин

Введение

Актуальность данной выпускной квалификационной работы состоит в том, что сейчас ведутся исследования по созданию материально - технологической базы для волоконно-оптических устройств, работающих в среднем инфракрасном (ИК) диапазоне (длины волн от 3 до 50 мкм).

В выпускной квалификационной работе исследуются материалы для волоконно-оптических лазеров, генерирующих излучение в среднем ИК диапазоне.

В ИК диапазоне лежат колебательные спектры веществ («их отпечатки пальцев»). Инфракрасный спектр получают путем регистрации интенсивности прошедшего излучения в зависимости от волновых чисел. Спектральные данные записываются как зависимость коэффициента поглощения от длины волны или частоты в обратных сантиметрах (см^{-1}) или в микрометрах (мкм).

Одним их перспективных материалов для среднего ИК диапазона являются халькогенидные стекла.

Цель работы:

- 1) выяснить, зависят ли оптические свойства стекол вблизи края полосы фундаментального поглощения от концентрации ионов.
- 2) установить, влияет ли химический состав стекла на кинетику заселенностей энергетических уровней ионов РЗЭ при накачке в ближнем ИК.

Задачи:

1. измерить спектры пропускания и отражения образцов халькогенидных стекол системы Ge-Sb-Ga-Se (германий – сурьма – галлий – селен), легированных Tb^{3+} и Dy^{3+} разной концентрации, вблизи края полосы фундаментального поглощения;
2. рассчитать спектральные зависимости коэффициента поглощения и показателя преломления стекол;

3. рассчитать параметры, характеризующие край полосы фундаментального поглощения стекол;
4. построить систему кинетических уравнений для заселённостей уровней иона РЗЭ в матрице стекла;
5. решить систему кинетических уравнений для заселённостей уровней иона РЗЭ в стеклах составов Ge-Sb-Ga-Se и Ge-As-Ga-Se.

Структура и объём работы

Выпускная квалификационная работа состоит из введения, четырех глав, заключения и списка используемой литературы. Общий объём работы составляет 51 страницу.

Краткое содержание работы:

Во введении обосновывается актуальность работы, обсуждается практическая значимость полученных результатов.

В первой главе описываются общие сведения об оптических и электронных свойствах халькогенидных стекол.

Халькогенидные стекла характеризуются особенными оптическими свойствами, определяющимися их строением. Отличительной особенностью этих стекол являются широкий диапазон прозрачности в инфракрасной области спектра и большие значения линейного показателя преломления. Среди всех оптических стекол, халькогенидные стекла имеют наибольший нелинейный отклик третьего порядка [1].

Основными составляющими халькогенидных стекол являются халькогены. *Халькогенами* называют *p*-элементы VI группы главной подгруппы периодической системы Д.И. Менделеева. К ним относятся сера (S), селен (Se) и теллур (Te). Групповое название этих элементов – халькогены – происходит от греческих слов "chalkos" – медь и "genos" – рожденный. Это обусловлено тем, что в природе они встречаются чаще всего в форме соединений меди (сульфидов, оксидов, селенидов и т.д.).

Во второй главе описывается общая характеристика редкоземельных элементов и оптические свойства халькогенидных стекол, легированных тербием или диспрозием.

Редкоземельные элементы, используемые для легирования оптических стекол, относятся к лантаноидам. Это семейство, состоящее из 15 химических элементов III группы 6-го периода периодической таблицы — металлов, с атомными номерами 57—71 (от лантана до лютеция).

На рисунке 1 показаны спектры пропускания образцов стекол состава $\text{Ga}_5\text{Ge}_{20}\text{Sb}_{10}\text{Se}_{65}$, легированных ионами Tb^{3+} и Dy^{3+} . Образцы были получены в виде цилиндров длиной 2 см и радиусом 1 см. В ИК спектрах пропускания стекол видны полосы поглощения ионов РЗЭ.

Эти полосы поглощения соответствуют переходам между уровнями энергии тербия и диспрозия (Рисунок 2). У диспрозия имеются три полосы поглощения вблизи края полосы фундаментального поглощения стекла (~ 0.8 мкм) на длинах волн до 2 мкм, а у тербия до 1.9 мкм их нет.

В третьей главе исследовались оптические свойства халькогенидных стекол вблизи края полосы фундаментального поглощения. В данной работе измерялись спектры пропускания и отражения для образцов халькогенидного стекла следующего состава – $\text{Ga}_5\text{Ge}_{20}\text{Sb}_{10}\text{Se}_{65} + X$ (масс.%) Tb^{3+} ($X = 0, 0.11, 0.22, 0.33$), $\text{Ga}_5\text{Ge}_{20}\text{Sb}_{10}\text{Se}_{65} + X$ (масс.%) Dy^{3+} ($X = 0.1, 0.2, 0.3$).

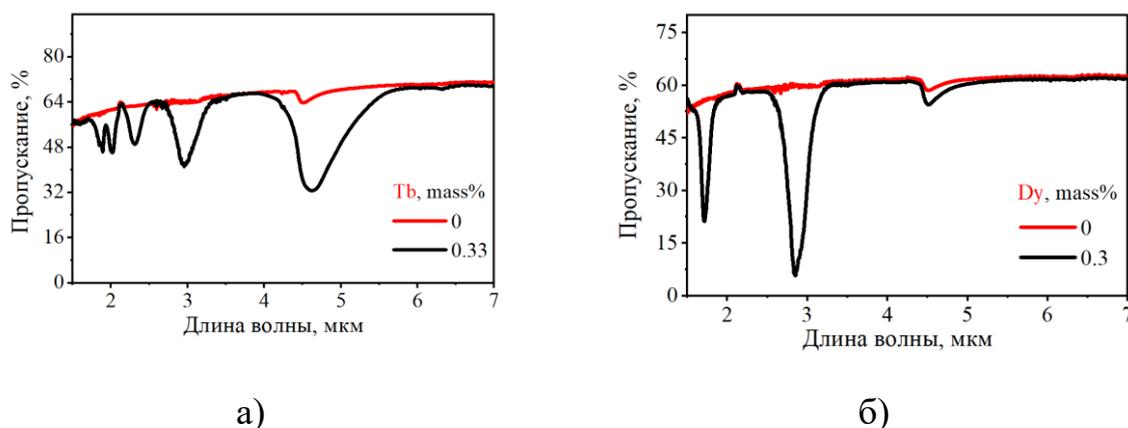


Рисунок 1 – Пропускание образцов стекол состава $\text{Ga}_5\text{Ge}_{20}\text{Sb}_{10}\text{Se}_{65}$, легированных Tb^{3+} (а) и Dy^{3+} (б)

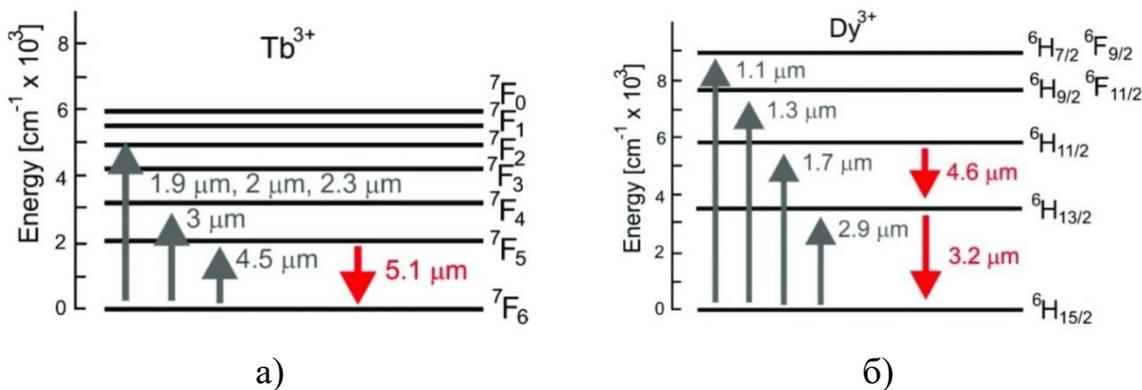


Рисунок 2 – Схемы энергетических уровней иона тербия и диспрозия

На рисунке 3 представлены полученные спектры пропускания и отражения образцов стекол.

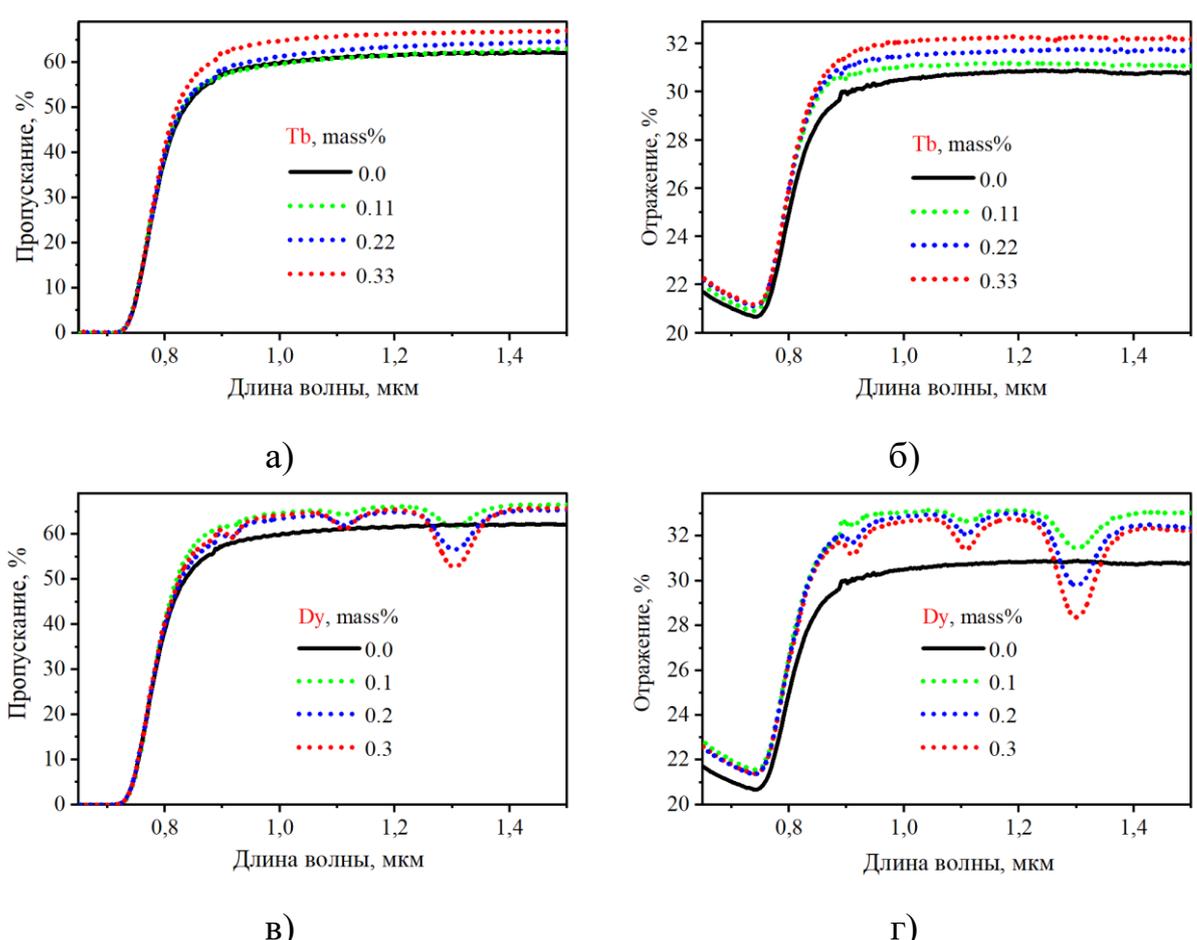


Рисунок 3 – Измеренные спектры пропускания (а, в) и отражения (б, г) образцов стекол состава $Ga_5Ge_{20}Sb_{10}Se_{65}$, легированных Tb^{3+} и Dy^{3+}

На рисунке 3 видно, что кривые пропускания и отражения нелегированного образца лежат ниже кривых, измеренных для легированных образцов вне полос поглощения иона РЗЭ. Это связано с кристаллизацией стекла в процессе его получения.

Для расчета спектра поглощения, для каждого из наших образцов, использовали систему уравнений:

$$\begin{cases} T = \frac{(1 - R_{12})^2 \exp(-D)}{1 - R_{12}^2 \exp(-2D)} , \\ R = R_{12}(1 + T \exp(-D)) \end{cases} \quad (1)$$

где $D = \alpha d$ – называется оптической плотностью слоя образца толщиной d .

Решая эту систему уравнений относительно α , получаем следующую формулу для расчета коэффициента поглощения:

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

Графики зависимости коэффициента поглощения от длины волны для исследуемых образцов халькогенидных стекол представлены на рисунке 4. Из-за недостаточно высокой чувствительности фотоприемника нельзя рассчитать коэффициент поглощения в области ($\alpha > 130 \text{ см}^{-1}$).

Рассчитанные зависимости использовались для определения приближенного значения E_g^u (Таблица 1) с последующим расчетом E_g по уровню 10^3 см^{-1} по формуле (3).

Сравнение кривых на увеличенных графиках (Рисунки 4б и 4г) показывает, что в области длин волн $< 0.9 \text{ мкм}$ кривые практически совпадают. В области больших длин волн значения α на заданной длине волны зависят от концентрации активаторов. При этом наибольший коэффициент поглощения имеет нелегированное стекло.

В области сильного поглощения диапазон измерений ограничен величинами $\alpha_0 \approx 50 - 70 \text{ см}^{-1}$. Для определения E_g^u строились спектры поглощения образцов стёкол в зависимости от энергии фотона (Рисунок 5). Величина E_g^u для всех образцов измерений определялась по уровню $\alpha_0 \approx 50 - 70 \text{ см}^{-1}$. Используя формулу, можно определить величину E_g следующим образом

$$E_g = E_g^u + E_u * \ln(\alpha_g/\alpha_0) \quad (3)$$

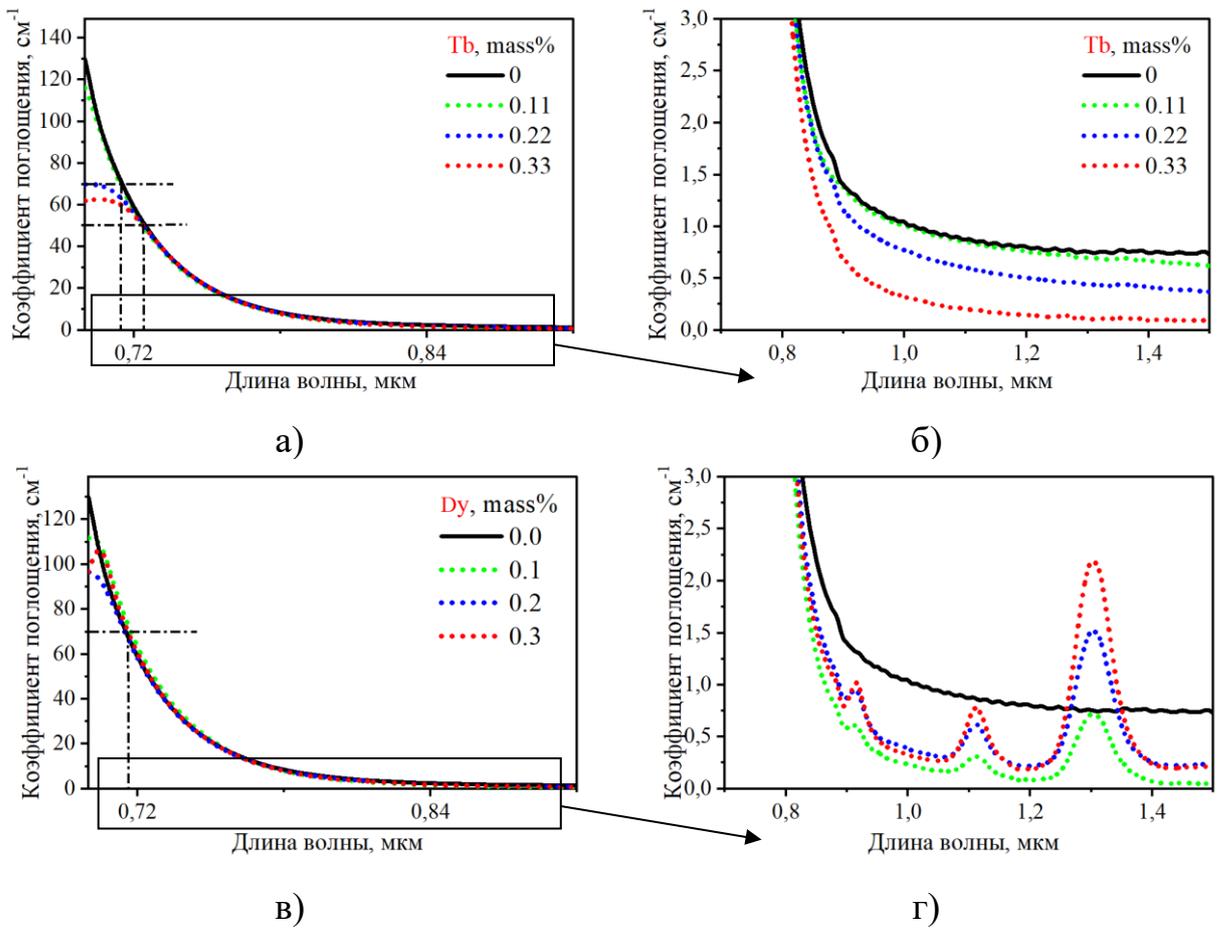


Рисунок 4 – Коэффициент поглощения образцов стекол состава $Ga_5Ge_{20}Sb_{10}Se_{65}$, легированных Tb^{3+} (а, б) и Dy^{3+} (в, г)

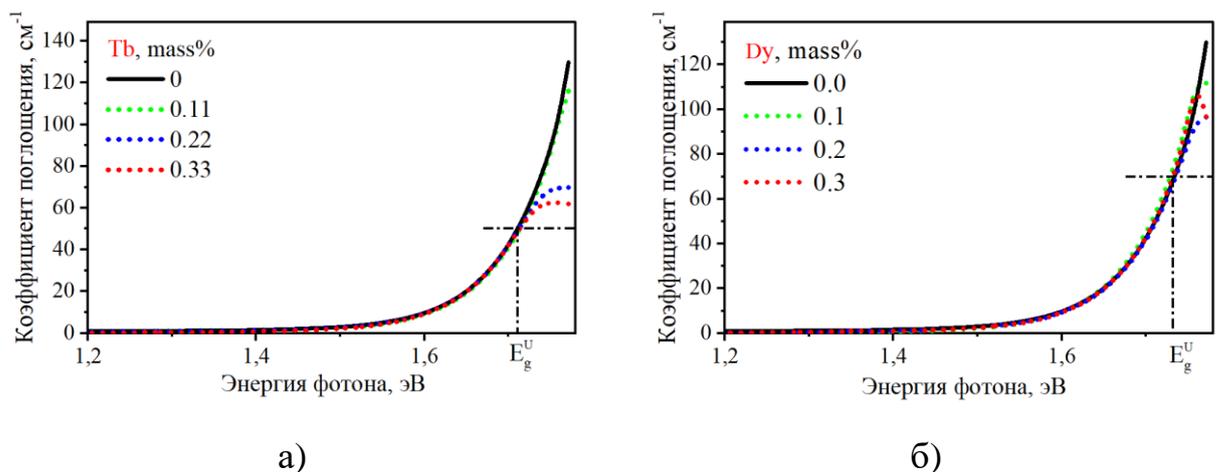


Рисунок 5 – Коэффициент поглощения в зависимости от энергии фотона для образцов стекол состава $Ga_5Ge_{20}Sb_{10}Se_{65}$, легированных Tb^{3+} (а) и Dy^{3+} (б)

Для определения величины E_U построим зависимости логарифма коэффициента поглощения от энергии фотона для исследуемых образцов (Рисунок 6).

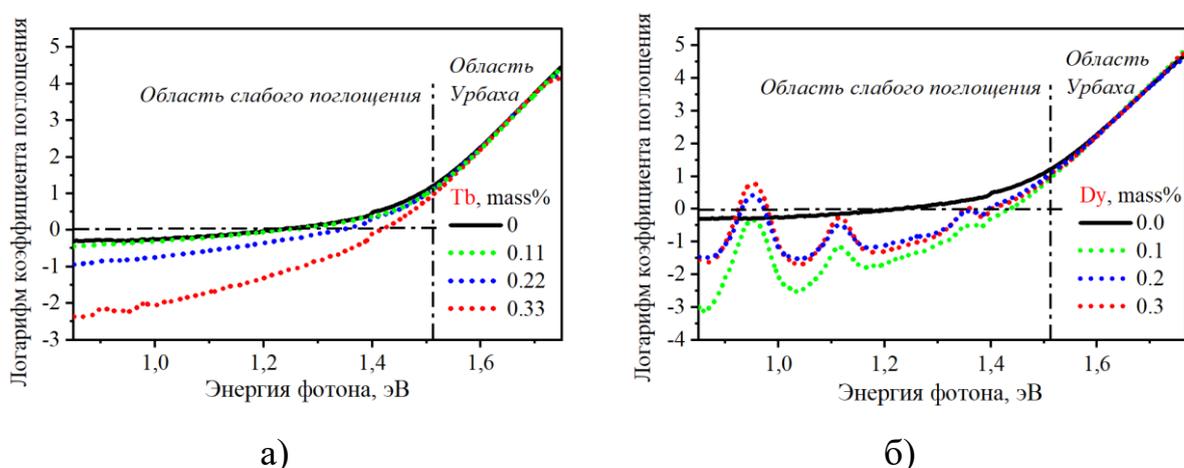


Рисунок 6 – Логарифм коэффициента поглощения $\ln(\alpha)$ в зависимости от энергии фотона для образцов стекол состава $\text{Ga}_5\text{Ge}_{20}\text{Sb}_{10}\text{Se}_{65}$, легированных Tb^{3+} (а) и Dy^{3+} (б)

На рисунке 6 видно, что в области Урбаха все кривые совпадают, а в области слабого поглощения при заданной энергии фотона коэффициент поглощения стекла с тербием уменьшается с ростом концентрации тербия. В стеклах с диспрозием коэффициент поглощения растет с концентрацией в полосах поглощения диспрозия. Между этими полосами коэффициент поглощения нелегированного стекла больше, чем у стекла с диспрозием.

В Таблицах 1 приведены результаты вычислений параметров E_g и E_U для исследуемых образцов.

Параметр области слабого поглощения E_w рассчитывался путём определения наклона линейной функции, которая аппроксимирует функцию $\ln(\alpha) = f(h\nu)$ в области слабого поглощения. На рисунке 7 видно, что величина E_w заметно уменьшается с ростом концентрации иона тербия. Для стекол с диспрозием величина E_w меньше, чем у нелегированного образца. Поскольку область слабого поглощения связана с переходами между состояниями электронов внутри запрещенной зоны, можно заключить, что распределение состояний в запрещенной зоне зависит от концентрации активатора.

Таблица 1 – Результаты измерений для образцов системы Ge-Sb-Ga-Se

Состав стекла	E_g^u , эВ	E_U , эВ	$E_g(\alpha_g=10^3 \text{ см}^{-1})$, эВ	E_w , эВ
$\text{Ga}_5\text{Ge}_{20}\text{Sb}_{10}\text{Se}_{65}$	1.73 ($\alpha'_g=70 \text{ см}^{-1}$)	0.066	1.91	0.726
$\text{Ga}_5\text{Ge}_{20}\text{Sb}_{10}\text{Se}_{65}$ +0.11 мас.% Tb^{3+}	1.73 ($\alpha'_g=70 \text{ см}^{-1}$)	0.066	1.91	0.692
$\text{Ga}_5\text{Ge}_{20}\text{Sb}_{10}\text{Se}_{65}$ +0.22 мас.% Tb^{3+}	1.71 ($\alpha'_g=50 \text{ см}^{-1}$)	0.067	1.91	0.488
$\text{Ga}_5\text{Ge}_{20}\text{Sb}_{10}\text{Se}_{65}$ +0.33 мас.% Tb^{3+}	1.71 ($\alpha'_g=50 \text{ см}^{-1}$)	0.066	1.91	0.264
$\text{Ga}_5\text{Ge}_{20}\text{Sb}_{10}\text{Se}_{65}$ +0.1 мас.% Dy^{3+}	1.73 ($\alpha'_g=70 \text{ см}^{-1}$)	0.065	1.90	0.2
$\text{Ga}_5\text{Ge}_{20}\text{Sb}_{10}\text{Se}_{65}$ +0.2 мас.% Dy^{3+}	1.73 ($\alpha'_g=70 \text{ см}^{-1}$)	0.067	1.91	0.353
$\text{Ga}_5\text{Ge}_{20}\text{Sb}_{10}\text{Se}_{65}$ +0.3 мас.% Dy^{3+}	1.73 ($\alpha'_g=70 \text{ см}^{-1}$)	0.065	1.90	0.335

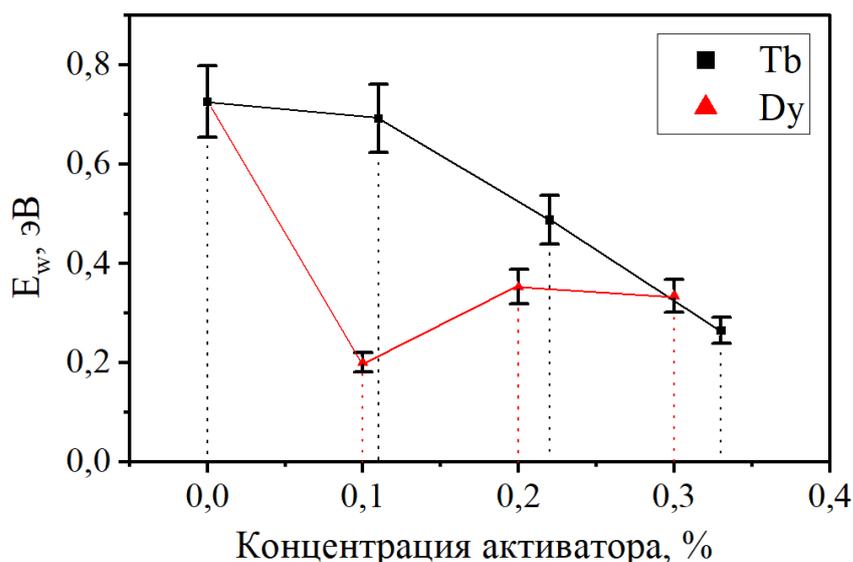


Рисунок 7 – Величина E_w в зависимости от концентрации активатора для образцов стекол состава $\text{Ga}_5\text{Ge}_{20}\text{Sb}_{10}\text{Se}_{65}$, легированных Tb^{3+} и Dy^{3+}

Формула для линейного показателя преломления:

$$n = \sqrt{\cos^2 \varphi \left(\frac{1 + \sqrt{R_{12}}}{1 - \sqrt{R_{12}}} \right)^2 + \sin^2 \varphi}, \quad (4)$$

Где коэффициент R_{12} определяется путем решения системы уравнений (1) и равен

$$R_{12} = \frac{2(T^2 + 1 + 2R - R^2 - \sqrt{4(R-2)R + (1 + 2R - R^2 + T^2)^2})}{2 - R}. \quad (5)$$

На рисунке 8 показаны дисперсионные кривые показателя преломления, рассчитанного по формулам (4), (5).

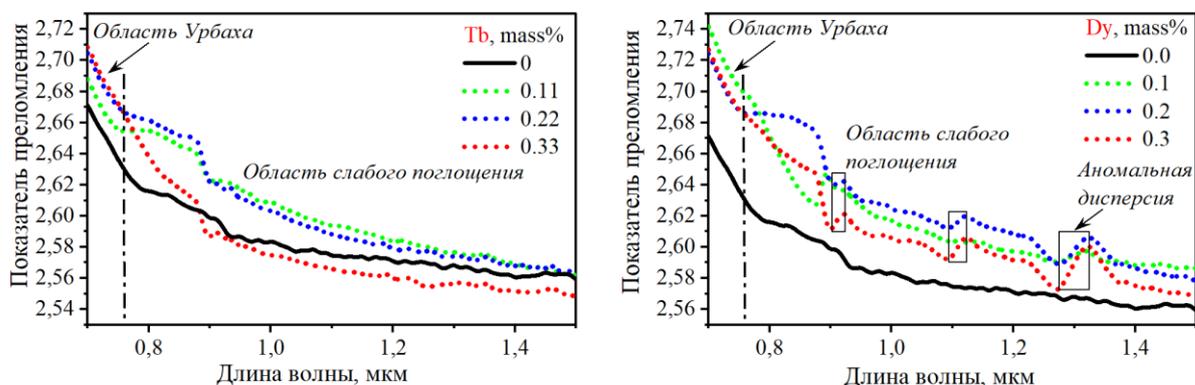


Рисунок 8 – Спектральная зависимость показателя преломления образцов стекол состава $\text{Ga}_5\text{Ge}_{20}\text{Sb}_{10}\text{Se}_{65}$, легированных Tb^{3+} и Dy^{3+}

В области Урбаха показатель преломления стекол с разной концентрацией РЗЭ различается незначительно – в пределах 1-2%, причем, показатель преломления нелегированного стекла оказывается меньше, чем у стекол с РЗЭ. В области слабого поглощения показатель преломления несколько больше зависит от концентрации РЗЭ. В низкочастотном пределе по формуле Мосса [2] для $E_g = 1.91$ эВ получаем $n_0 = 3/E_g^{\frac{1}{4}} = 2.55$, что хорошо согласуется с полученными результатами и литературными данными [3].

В четвертой главе рассматривается кинетика заселенностей энергетических уровней иона тербия в халькогенидных стеклах при поглощении излучения, падающего на образец (излучение накачки). В результате поглощения активатором излучения накачки в образце стекла возникает люминесцентное излучение.

Люминесценция — это излучение в оптическом диапазоне видимого, ультрафиолетового или инфракрасного света, которое представляет собой избыток над тепловым излучением, испускаемым веществом при данной

температуре, и продолжается после поглощения энергии возбуждения в течение времени, значительно превышающего период световых волн.

В легированных халькогенидных стеклах центрами люминесценции являются ионы РЗЭ, энергетические уровни которых расположены между зоной проводимости и валентной зоной стекла. На рисунке 9 основные переходы показаны для трехуровневой схемы иона тербия (цветные стрелки) [4]. Поглощение излучения накачки на длине волны 2 мкм отмечено вертикальной синей стрелкой. Волнистая наклонная стрелка обозначает безызлучательные переходы при взаимодействии электронов с колебаниями решетки стекла. Зеленая стрелка обозначает переход в основное состояние с излучением фотона на длине волны 4.8 мкм.

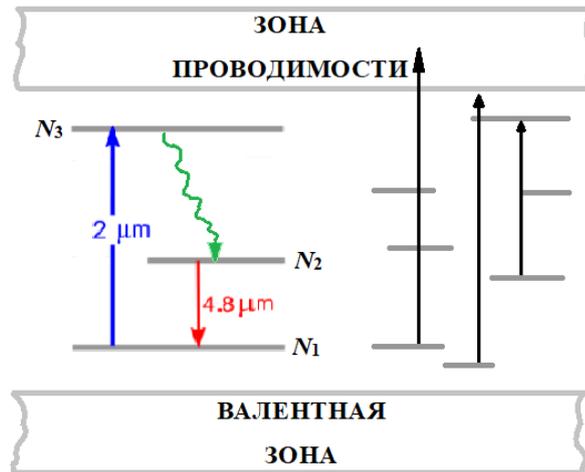


Рисунок 9 – Схема энергетических уровней стекла, легированного ионами тербия.

Запишем систему кинетических уравнений для плотностей заселённости N_1 , N_2 , N_3 энергетических уровней иона Tb^{3+} :

$$\frac{\partial N_3}{\partial t} = (\sigma_{31a}N_1 - \sigma_{31e}N_3)\varphi_p - \frac{N_3}{\tau_{32nr}} - \frac{N_3}{\tau_{3r}} \quad (6a)$$

$$\frac{\partial N_2}{\partial t} = (\bar{\sigma}_{21a}N_1 - \bar{\sigma}_{21e}N_2)\varphi_s + \frac{N_3}{\tau_{32nr}} - \frac{N_2}{\tau_{2r}} - \frac{N_2}{\tau_{21nr}} + \frac{\beta_{32}N_3}{\tau_{3r}} \quad (6б)$$

$$\frac{\partial N_1}{\partial t} = -(\sigma_{31a}N_1 - \sigma_{31e}N_3)\varphi_p - (\bar{\sigma}_{21a}N_1 - \bar{\sigma}_{21e}N_2)\varphi_s + \frac{N_2}{\tau_{2r}} + \frac{N_2}{\tau_{21nr}} + \frac{\beta_{31}N_3}{\tau_{3r}} \quad (6с)$$

В уравнениях (6) σ_{31a} и σ_{31e} представляет собой соответствующие значения сечений поглощения и испускания для накачки с длиной волны $\lambda_p = 2$ мкм, в то время как σ_{21a} и σ_{21e} дают значения сечений поглощения и испускания для излученной волны с $\lambda_s = 4.8$ мкм. Параметры τ_{2r} и τ_{3r} – это радиационные времена жизни уровней 2 и 3, а τ_{32nr} и τ_{21nr} – соответствующие времена жизни для безызлучательных переходов. Коэффициенты β_{32} и β_{31} дают коэффициенты ветвления для переходов 3-2 и 3-1, а φ_p и φ_s – это потоки энергии излучения накачки и люминесцентного излучения (сигнала):

$$\varphi_p = \frac{P_p}{h \cdot f_p \cdot A} \quad (7a)$$

$$\varphi_s = \frac{P_s}{h \cdot f_s \cdot A} \quad (7b)$$

Здесь P_p и P_s – мощности накачки и сигнала, f_p и f_s – частоты накачки и сигнала, A – площадь поперечного сечения светового пучка и h – постоянная Планка.

Кроме того, условие согласованности:

$$N_1 + N_2 + N_3 = N_{Tb} \quad (7)$$

предполагает, что сумма плотностей заселенностей уровней равна общей концентрации ионов тербия N_{Tb} .

На рисунке 10 показаны результаты расчета – графики для плотностей заселённости N_1 , N_2 , N_3 энергетических уровней от времени на передней поверхности образца при заданной концентрации тербия $N_{Tb} = 1.9 \cdot 10^{19}$ 1/см³ для стекол обоих составов, с разным радиусом поперечного сечения светового пучка. Предполагается, что мощность люминесцентного излучения равно нулю ($\varphi_s = 0$).

Видно, что в течение некоторого времени заселенности меняются, а затем устанавливается стационарный режим, причем, время перехода к стационарному режиму значительно меньше для светового пучка меньшего радиуса.

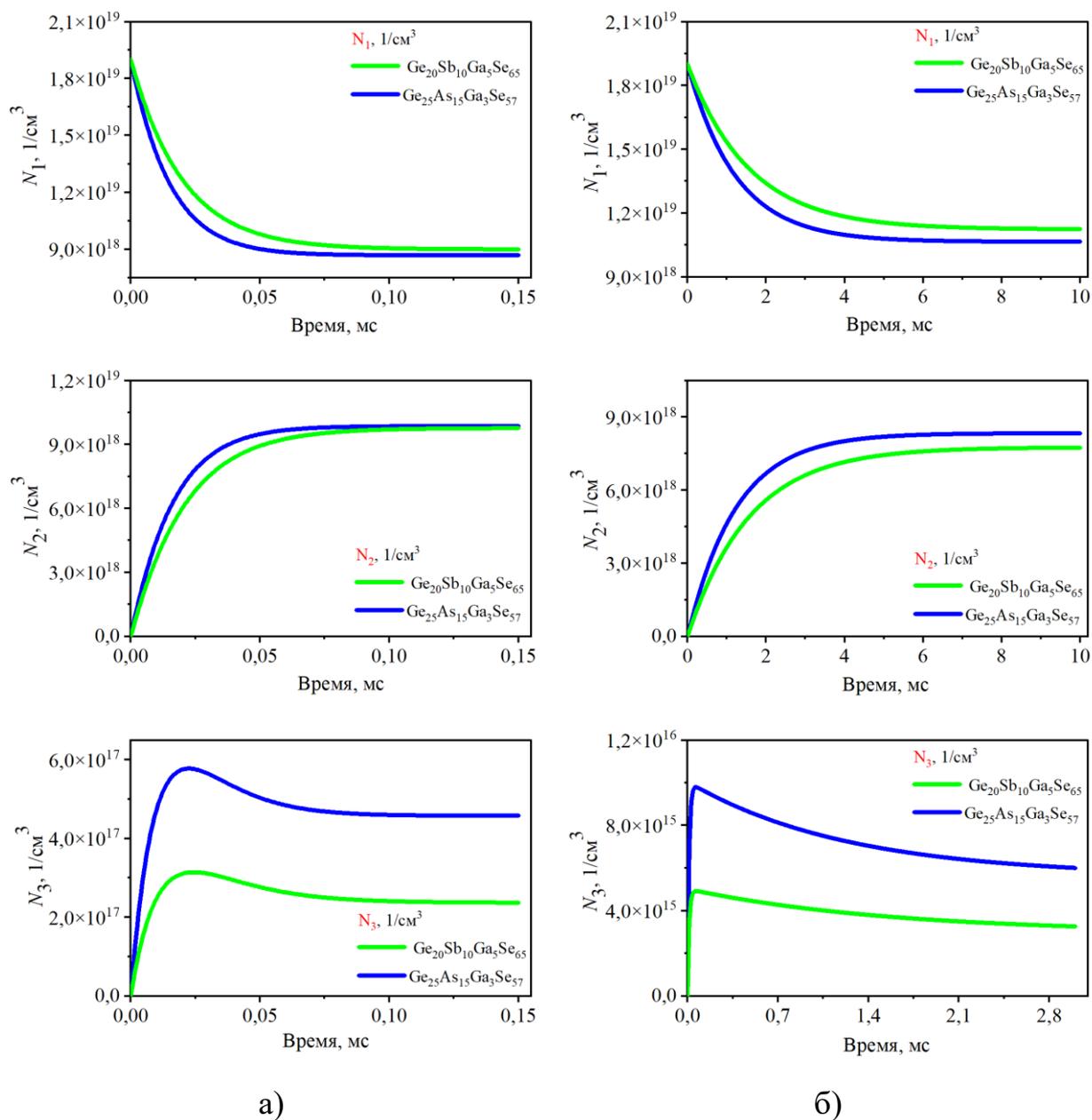


Рисунок 10 – Кинетика плотностей N_1 , N_2 , N_3 заселённости энергетических уровней иона тербия при $R = 20$ мкм (столбец а), 200 мкм (столбец б), $N_{Tb} = 1.9 \cdot 10^{19}$ 1/см³

Как видно, N_2 и N_3 больше у стекол состава $\text{Ge}_{25}\text{As}_{15}\text{Ga}_3\text{Se}_{57}$, поскольку сечение поглощения иона σ_{31a} в стекле этого состава больше, чем в стекле состава $\text{Ge}_{20}\text{Sb}_{10}\text{Ga}_5\text{Se}_{65}$.

Для пучка с большим R получены меньшие значения N_2 и N_3 , поскольку при большем радиусе плотность потока энергии накачки (7а) становится меньше.

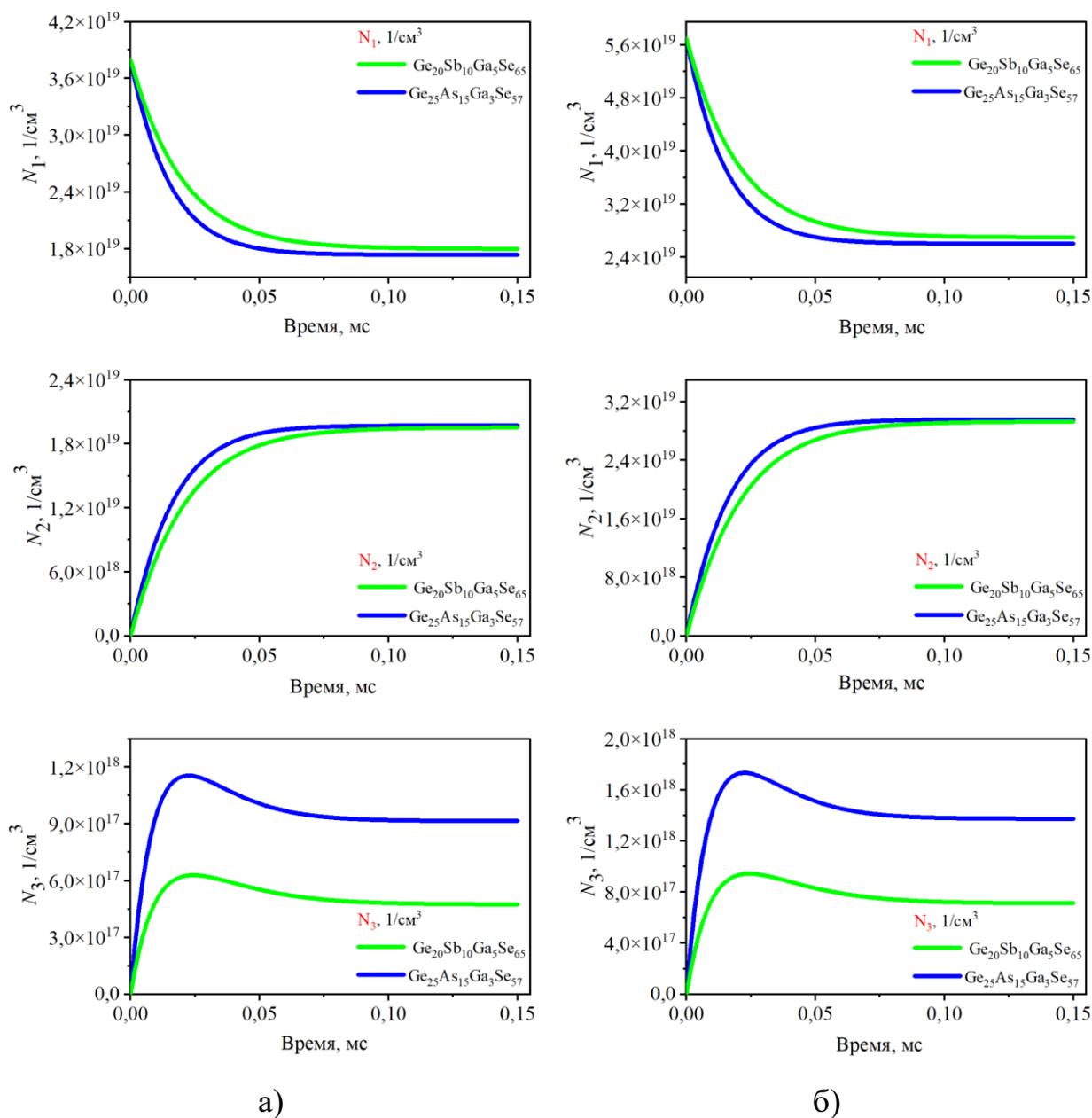


Рисунок 11 – Кинетика плотностей заселённости энергетических уровней иона тербия при $N_{Tb} = 3.8 \cdot 10^{19} \text{ 1/cm}^3$ (столбец а), $5.7 \cdot 10^{19} \text{ 1/cm}^3$ (столбец б), $R = 20 \text{ мкм}$.

С увеличением числа ионов тербия стационарные значения N_1 , N_2 , N_3 растут. Видно, что от концентрации иона тербия не зависит длительность времени перехода к стационарному состоянию.

Заключение

В выпускной квалификационной работе проведено детальное изучение формы края полосы поглощения халькогенидных стекол системы Ge-Sb-Ga-Se, легированных ионами тербия и диспрозия различной концентрации.

Установлено, что оптические свойства стекол системы Ge-Sb-Ga-Se, легированных ионами тербия и диспрозия, вблизи края полосы фундаментального поглощения зависят от концентрации ионов только в области слабого поглощения стекла. Наличие ионов РЗЭ в матрице стекла не влияет на величину ширины запрещенной зоны, а также на параметр Урбаха. Поскольку область слабого поглощения связана с переходами между локализованными состояниями внутри запрещенной зоны, можно заключить, что наличие ионов РЗЭ влияет на распределение локализованных состояний внутри запрещенной зоны, что является следствием структурных изменений при легировании стекла.

Установлено, что кинетика заселенностей энергетических уровней ионов тербия при накачке на длине волны 2 мкм зависит от химического состава стекол, поскольку в стеклах разного состава сечения поглощения и эмиссии, а также характерные времена жизни уровней иона тербия имеют разные значения.

Результаты получены в рамках выполнения проекта 21-13-00194 Российского Научного Фонда.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ:

- [1] A. Zakery, Optical nonlinearities in chalcogenide glasses and their applications/ A. Zakery, S.R. Elliot // Springer-Verlag. – Berlin. - Heidelberg, New York, Springer Series in Optical Sciences 135, 2007.
- [2] Мосс Т., Баррел Г., Эллис Б. Полупроводниковая оптоэлектроника (1976).
- [3] F. Starecki, N. Abdellaoui, A. Braud, J.-L. Doualan, C. Boussard-Plédel, B. Bureau, P. Camy, and V. Nazabal, “8 μm luminescence from a Tb^{3+} GaGeSbSe fiber,” Opt. Lett. 43(6), 1211–1214 (2018).
<https://www.researchgate.net/publication/323558450>
- [4] Фок М.В. Введение в кинетику люминесценции кристаллофосфоров, 1964. - 284 с.