

## ВПЛИВ Ga НА СТРУКТУРУ ТА ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ХАЛЬКОГЕНІДНОГО СКЛА $As_{30}Se_{50}Te_{20}$

Я. Шпотюк<sup>1,2</sup>, Б. Павлик<sup>1</sup>, С. Рихлюк<sup>3</sup>, К. Бусар-Пледель<sup>2</sup>, В. Назабаль<sup>2</sup>, Б. Бюро<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Кафедра електроніки, Львівський національний університет імені Івана Франка,  
вул. Тарнавського, 107, Львів, 79017, Україна,

<sup>2</sup>Лабораторія скла та кераміки, Університет Ренн 1,  
авеню дю Табор, 2, Ренн, 35065, Франція,

<sup>3</sup>Кафедра оптоелектроніки та інформаційних технологій,  
Львівський національний університет імені Івана Франка,

вул. Тарнавського, 107, Львів, 79017, Україна, e-mail: rykhlyuk@gmail.com

(Отримано 22 січня 2015 р.; в остаточному вигляді — 10 листопада 2015 р.)

У роботі проведено дослідження фізичних властивостей сплавів системи  $As_{30-x}Ga_xSe_{50}Te_{20}$  з використанням методик диференціальної сканувальної калориметрії, рентгенівської дифракції, сканувальної електронної мікроскопії, енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії, а також оптичної спектроскопії у видимому та ІЧ-діапазоні. Установлено, що введення Ga у вихідне халькогенідне скло  $As_{30}Se_{50}Te_{20}$  сприяє його фазовому розшаруванню та виділенню кристалітів кубічних модифікацій  $Ga_2Se_3$ , істотно впливаючи на оптичні властивості досліджуваних сплавів, особливо  $As_{25}Ga_5Se_{50}Te_{20}$  та  $As_{20}Ga_{10}Se_{50}Te_{20}$ . За нормальних умов синтезу при десятигодинній гомогенізації розплаву за температури  $650^\circ C$  та наступному його загартуванні охолодженням водою від  $500^\circ C$  виявлено можливість уведення тільки 1 ат. % Ga замість As без кристалізації цих сплавів. На основі синтезованого скла  $As_{29}Ga_1Se_{50}Te_{20}$  отримано оптичне волокно, яке можна використати для подальшого модифікування введенням рідкісноземельних активаторів.

**Ключові слова:** халькогенідні склуваті напівпровідники, оптичні волокна, кристалізація.

PACS number(s): 77.84.Bw, 78.40.Fy, 42.81.Qb

### I. ВСТУП

Розвиток ІЧ-фотоніки та оптоелектронічних технологій на початку третього тисячоліття актуалізує проблему пошуку нових функціональних середовищ для передачі електромагнітного випромінювання широкого спектрального діапазону, а також розроблення новітніх технологій мініатюризації для різноманітних оптоелектронних застосувань, серед яких сенсори, оптичні хвилеводи, волокна, резонатори, детектори, підсилювачі та перетворювачі оптичних сигналів. Одними з найперспективніших у цьому плані є склуваті матеріали з високим умістом халькогену (тобто атомів сірки S, селену Se чи телуру Te), або, як їх ще називають, халькогенідні склуваті напівпровідники (ХСН). Завдяки прозорості в ІЧ-діапазоні спектра, що містить обидва атмосферні телекомунікаційні вікна 3–5 та 8–12 мкм аж до вікна космічної телекомунікації 20–25 мкм (рис. 1), ХСН стали надзвичайно важливими і для низки інших застосувань, зокрема волоконних джерел ІЧ-випромінювання, потужної лазерної техніки, оптичних підсилювачів та перемикачів, хімічних сенсорів тощо [1–7].

ХСН складу  $As_{30}Se_{50}Te_{20}$  (відомі також як стекла TAS-235) є одними з найбільш поширених представників змішаних селено-телуридних сплавів, які мають хорошу здатність до склоутворення [8] і відзначаються дуже доброю прозорістю в широкому діапазоні спектра від 1.2 до 20 мкм [9–12]. Розширення функціональності цих сплавів пов'язано з можливістю їх використання як ефективних джерел випромінюван-

ня в різноманітних оптоволоконних застосуваннях, що досягається введенням у сплави рідкісноземельних (РЗ) активаторів [13–15]. З огляду на це перспективним є отримання “катион”-заміщених ХСН типу  $As_{30-x}Ga_xSe_{50}Te_{20}$ , у яких уведений Ga заміщує As, не модифікуючи суттєво “аніонну” Se-Te підсистему. Встановлено, що саме введення Ga забезпечує високу розчинність РЗ йонів та підтримує чіткі лінії в їх емісійних спектрах у середній ІЧ-області спектра 1–10 мкм [6]. З іншого боку, процес введення Ga в халькогенідну матрицю може призвести до її кристалізації. Саме тому, у цій роботі комплексно вивчено вплив введення Ga в ХСН  $As_{30}Se_{50}Te_{20}$  з використанням низки експериментальних структурно-хімічних та оптичних методів.

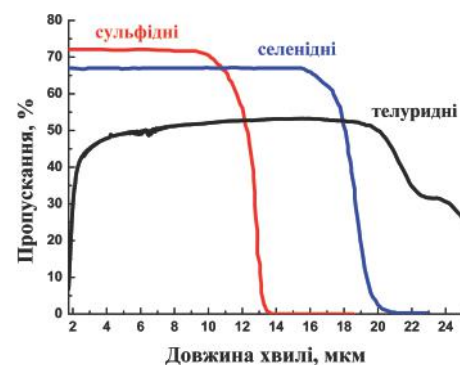


Рис. 1. Типові діапазони оптичного пропускання ХСН в ІЧ-області спектра.

## II. МЕТОДИ

Досліджуваними зразками були сплави системи  $As_{30-x}Ga_xSe_{50}Te_{20}$  з  $x = 0$  (тобто склуватий TAS-235  $As_{30}Se_{50}Te_{20}$ , далі умовно виділений як Ga0),  $x = 1$  (тобто  $As_{29}Ga_1Se_{50}Te_{20}$ , умовно позначений як Ga1),  $x = 2$  (тобто  $As_{28}Ga_2Se_{50}Te_{20}$  або Ga2),  $x = 5$  (тобто  $As_{25}Ga_5Se_{50}Te_{20}$  або Ga5) та  $x = 10$  (тобто  $As_{20}Ga_{10}Se_{50}Te_{20}$  або Ga10). Отримували ці сплави у кварцових ампулах традиційним методом охолодження розплаву, в якому послідовно використовували операції травлення ампул, створення в них вакууму, безпосередньо синтез сплавів та їх відпал [7, 16]. Перед введенням вихідних елементів ампули протравлювали 40% розчином фтористоводневої кислоти протягом 30–60 секунд із наступним послідовним промиванням проточною та дистильованою водою. Далі ампули просушували у вакуумі та поміщали в інертне середовище (аргон) для введення вихідних елементів.

Зразки сплавів отримано з високочистих вихідних елементів, а саме: As (5N), Se (5N) Te (6N) та Ga (7N). Перед синтезом As та Se додатково очищали 16-годинним вакуумуванням за температури 310 та 240°C відповідно. Кількісний розрахунок умісту елементів проводили для загальної маси синтезованого сплаву, яка становила 30 г. Гомогенізацію всіх сплавів проводили протягом 10 год за температури 650°C, відтак сплави стабілізували охолодженням водою від температури 500°C. Для усунення механічних напружень, викликаних під час різкого охолодження, зразки піддавали 6-годинному відпалу за температури на 10°C нижчої від температури склування  $T_g$ .

Отримані стержні ХСН діаметром 10 мм та довжиною 7–9 см розрізали алмазною струнною пилою на плоско-паралельні пластини завтовшки 2–3 мм та шліфували й полірували до високої оптичної якості (рис. 2). Кінцева товщина зразків становила ~1.5 мм.

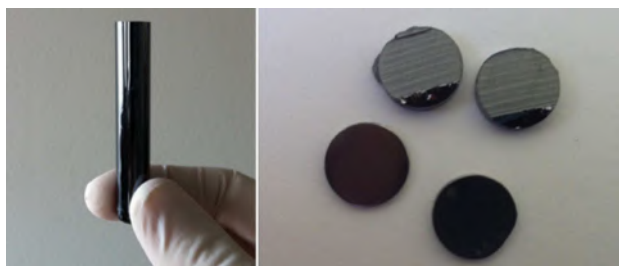


Рис. 2. Приклад отриманого стержня (зліва) та зовнішній вигляд розрізаних (справа, верх) і полірованих (справа, низ) пластин скла TAS-235.

Дані ХСН також використовували для отримання хвилеводів, застосовуючи відомий метод витягування волокна зі стержня за допомогою спеціального вертикального оснащення, як це докладніше описано в [17]. Два послідовні етапи застосовували для зменшення вологості в системі до початку витягування волокна. Спочатку камеру зі стержнем ХСН продували аргоном (3 л/хв) протягом 2 год з наступним просушу-

ванням стержня за температури 120°C, проходячи через кільцеподібну піч вгору і вниз. Відтак стержень розміщували в такій позиції, щоб 3–5 мм були знизу пічки, яка нагрівалась до температури витягування волокна. Для забезпечення ліпшої теплопередачі від пічки до стержня ламінарний потік аргону замінювали на гелій. При досягненні температури, необхідної для витягування волокна, нижня частина стержня відділялася від верхньої під дією своєї ваги, а утворене волокно намотувалося на барабан. Отримано оптичні волокна завдовжки 20–50 м та діаметром 350–400 мкм.

Для визначення оптичних утрат у волокні  $\alpha$  (дБ/м) використовували метод зворотного відрізу. ІЧ-випромінювання від спектрометра Bruker Tensor 37 вводилось у волокно завдяки параболічним дзеркалам. Вихідний сигнал аналізував КРТ (CdHgTe)-детектор, охолоджений рідким азотом. Початкова довжина досліджуваного волокна становила 2 м. Після кожного виміру пропускання волокно обрізали на 20–50 см до залишкової довжини 40–50 см. Оптичні втрати обчислювали як співвідношення двох вимірів при різних довжинах, за формулою:

$$\alpha(\text{дБ/м}) = 10 \frac{\lg\left(\frac{P_2}{P_1}\right)}{l_1 - l_2}, \quad (1)$$

де  $P_1$  та  $P_2$  — вихідний сигнал з волокна довжиною  $l_1$  та  $l_2$  відповідно.

Для точнішого визначення оптичних утрат вимірювання робили для 4–6 різних довжин волокна і обчислення за формулою (1) проводили для різних пар довжин. За кінцеве значення оптичних утрат брали середнє для всіх пар.

Густину досліджуваних масивних сплавів вимірювали за методом Архімеда з використанням дистильованої води. Усі виміри проводили за сталої температури, яку додатково контролювали термометром. Для кожного зразка робили три виміри і до уваги бралось середнє значення. Похибка визначення густини за цим методом становила  $\pm 0.005 \text{ г/см}^3$ .

Для експрес-аналізу аморфності отриманих сплавів, а також аналізу продуктів фазового розшарування і кристалізації використовували дифрактометр PANalytical XTPert Pro з  $\text{Cu } K_{\alpha}$ -джерелом рентгенівських променів ( $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ ). Вимірювали за кімнатної температури в діапазоні  $5\text{--}90^\circ 2\theta$ .

Термодинамічні дослідження робили за допомогою калориметра TA Instruments Q20. Як еталонний зразок використовували порожній тигель з  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Маса зразка становила 5–10 мг, а швидкість його нагрівання —  $10^\circ\text{C/хв}$ , що давало змогу досягнути точності у визначенні температури  $\pm 2^\circ\text{C}$ .

Поверхні зразків ХСН досліджували з використанням сканувального електронного мікроскопа (SEM) JEOL JSM 6400, додатково обладнаного енергодисперсійним рентгенівським спектрометром (ЕДРС) типу Oxford Link Isis, що дозволяло перевіряти хімічний склад синтезованих зразків.

Вимірювали спектри оптичного пропускання у видимому та ближньому ІЧ-діапазоні (900–2700 нм) за допомогою двопробеневого спектрофотометра PerkinElmer Lambda 950 (точність градування шкали довжин хвиль становила менше 1 нм), а в далекому ІЧ-діапазоні (2–25 мкм) — за допомогою спектрофотометра Bruker Tensor 37 (із кроком  $2\text{ см}^{-1}$ ). Похибка вимірювання оптичного пропускання не перевищувала 0.5% у всьому спектральному діапазоні.

### III. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ

Термодинамічні дослідження отриманих сплавів  $As_{30-x}Ga_xSe_{50}Te_{20}$  методом диференціальної сканувальної калориметрії показали, що склувата фаза в них домінуюча, незалежно від вмісту Ga, проявляючи зменшення температури розм'якшення  $T_g$  в послідовності 134–131–128–126–118°C зі збільшенням вмісту Ga в зразках від Ga0 до Ga10 (табл. 1). У стеклах Ga0 та Ga1 кристалізаційного максимуму не спостерігали аж до температури 300°C, що дозволяє використовувати їх для витягування хвилеводів. Натомість, у Ga-збагачених зразках Ga2, Ga5 та Ga10 цей максимум спостерігали з практично незмінною температурою кристалізації  $T_x$ , а саме: 228, 223 та 231°C. Можна припустити, що у всіх цих сплавах відбувається виділення однієї й тієї ж кристалічної фази.

Експрес-діагностика цих сплавів методом рентгівівської дифракції свідчить, що виділена кристалічна фаза, ймовірно, є однією з поліморфних кубічних модифікацій  $Ga_2Se_3$  з характерними рефlekсами в положеннях 28, 47 та  $56^\circ 2\theta$  (рис. 3) [18, 19]. Більш вираженим процес кристалізації був у сплавах Ga5 і Ga10 (завдяки максимумам при 28; 47; 56; 68.5; 76 та  $87.5^\circ 2\theta$ ). Натомість, сплави Ga0 та Ga1 були повністю склува-

тими з характерними “аморфними” гало в околі  $\sim 18, 30$  та  $52^\circ 2\theta$ .

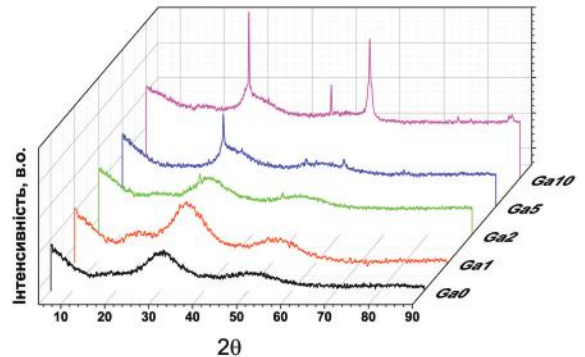


Рис. 3. Порошкові РДГ сплавів  $Ga_xTe_{20}As_{30-x}Se_{50}$ .

Варто також зазначити, що перше “аморфне” гало на рентгівівській дифрактограмі (РДГ) сплавів при  $18^\circ 2\theta$  можна віднести до першого гострого дифракційного максимуму, який є ознакою неупорядкованості середнього порядку в сплавах типу ХСН [16]. Цей максимум збільшується в зразку Ga1 (порівняно з Ga0), але дещо послаблюється з наступним зростанням вмісту Ga в зразку Ga2 і практично повністю зникає в частково закриталізованих сплавах Ga5 та Ga10. Це означає, що кристалічна структура сплавів Ga5 і Ga10 переважає над аморфною, і тоді як у зразках Ga0, Ga1 та Ga2 аморфна структура є домінуючою. Подібну тенденцію спостерігаємо і для аморфного гало при  $30^\circ 2\theta$ , яке істотно звужується зі збільшенням вмісту Ga та практично зникає у зразках Ga5 та Ga10.

Сплав	Склад	Густина, $г/см^3$	$T_g, ^\circ C$	$T_x, ^\circ C$	$\Delta T, ^\circ C$
Ga0	$As_{30}Se_{50}Te_{20}$	4.888	134.	—	—
Ga1	$As_{29}Ga_1Se_{50}Te_{20}$	4.912	131	—	—
Ga2	$As_{28}Ga_2Se_{50}Te_{20}$	4.920	128	228	100
Ga5	$As_{25}Ga_5Se_{50}Te_{20}$	4.940	126	223	97
Ga10	$As_{20}Ga_{10}Se_{50}Te_{20}$	4.899	118	231	113

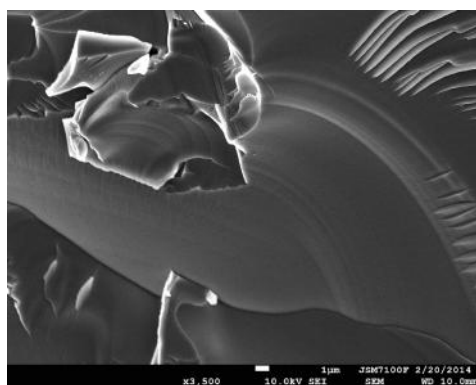
Таблиця. Атомні густини та термодинамічні параметри сплавів  $As_{30-x}Ga_xSe_{50}Te_{20}$ .

Ці результати добре корелюють із отриманими значеннями атомної густини  $\rho$  досліджуваних сплавів  $As_{30-x}Ga_xSe_{50}Te_{20}$  (див. таблицю). Зі зростанням параметра  $x$ , що відповідає збільшенню вмісту Ga, спостерігаємо збільшення  $\rho$ . Отже, підтверджується, що густина кристала є вищою за густина всіх інших метастабільних сплавів, отриманих загартуванням із розплаву цього ж складу [16]. Варто також зауважити, що порівняно низька густина сплаву Ga10 ( $\rho = 4.899\text{ г/см}^3$ ), ймовірно, викликана пошкодженою поверхнею та внутрішніми тріщинами в цьому зразку.

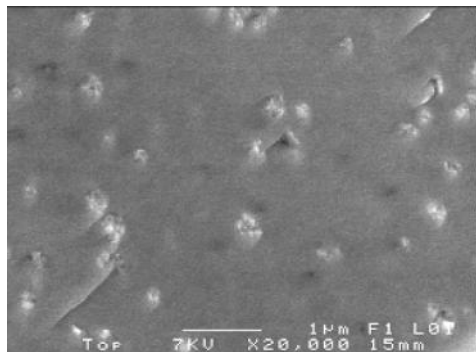
Для візуальної ідентифікації аморфного стану

та кристалічних включень у синтезованих сплавах  $As_{30-x}Ga_xSe_{50}Te_{20}$  використано метод СЕМ з ЕДРС. Дослідження зламів методом СЕМ показало, що в зразку Ga1 спостерігаємо однорідний розподіл його складових елементів по всій поверхні злому без очевидних кристалічних включень та неоднорідностей (рис. 4,а). Натомість на поверхні сплавів Ga2 (рис. 4,б) виявлено вкраплення чужорідної кристалічної фази з характерними розмірами близько 200–300 нм (сфероподібних дріплетів). За даними ЕДРС, хімічний склад цих включень відповідає стехіометрії  $Ga_2Se_3$ . Однорідний розподіл укралень по всій поверхні син-

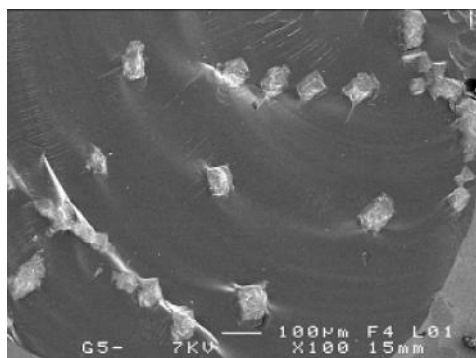
тезованого сплаву дає підстави сподіватися на можливість їх контрольованого виділення в умовах низькотемпературного відпалу (зокрема за температур дещо вищих від  $T_g$ ), що важливо для отримання на їх основі скло-кераміки, прозорої в ІЧ-діапазоні спектра [20,21]. Із подальшим збільшенням умісту Ga кристалічні включення розростаються, досягаючи розмірів 40–70 мкм і утворюючи різкі виділення цієї ж стехіометричної фази  $Ga_2Se_3$ , як це показано на рис. 4, в для сплаву Ga5. Ці дані добре корелюють із результатами позитронно-електронної ангіляційної спектроскопії в цих стеклах [22].



а)



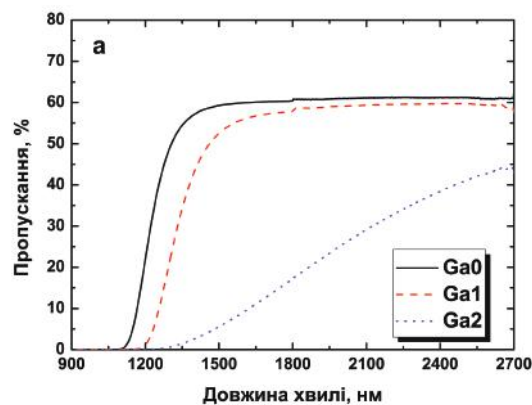
б)



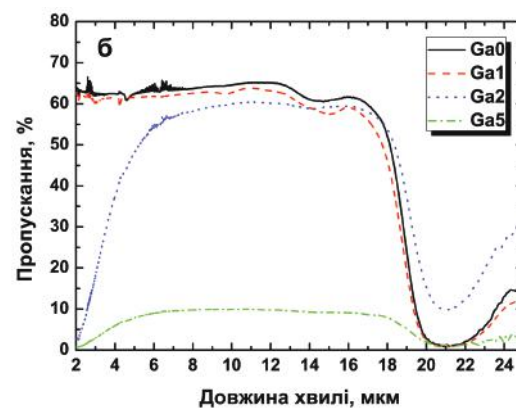
в)

Рис. 4. Мікроснімки поверхні сколів сплавів Ga1 (а), Ga2 (б) та Ga5 (в), отримані методом СЕМ.

Процеси спонтанної кристалізації, викликані введенням Ga, істотно впливають на оптичні властивості сплавів  $As_{30-x}Ga_xSe_{50}Te_{20}$ . На рис. 5 показано спектри оптичного пропускання досліджуваних сплавів у діапазоні 900–2700 нм (рис. 5,а) та 2–25 мкм (рис. 5,б). Як випливає з рис. 5,а, гострий край оптичного пропускання зразків Ga0 та Ga1 стає похилішим у зразку Ga2, що викликано розсіюванням світла на вкрапленнях дріплетів  $Ga_2Se_3$ . Виділення цієї кристалічної фази призводить до збагачення основної матриці телуром, що відповідно викликає довгохвильовий зсув краю області прозорості (рис. 5,б). Основний внесок у втрати оптичного пропускання робить розсіювання Релея на нанокристалічних частинках із розмірами 200–300 нм [20, 23]. Це припущення підтверджується також відсутністю втрат оптичного пропускання цих сплавів у середньому ІЧ-діапазоні спектра.



а)



б)

Рис. 5. Спектри оптичного пропускання сплавів Ga0, Ga1, Ga2 і Ga5 у діапазоні 900–2700 нм (а) та 2–25 мкм (б).

У сплавах Ga5, де процеси спонтанної кристалізації виражені чіткіше, утрати оптичного пропускання стають доволі істотними. У середньому ІЧ-діапазоні спектра при 6–18 мкм (рис. 5,б) цей зразок не пропускає більше 10% світлового випромінювання. Така закономірність оптичних утрат (практично у всьому ІЧ-діапазоні спектра) більш притаманна розсіюванню Мі на мікрочастинках включень, яке формує додатковий канал до релеївського розсіювання на нано-

кристалітах [20,23]. Структурно-стабілізований склуватий сплав  $As_{29}Ga_1Se_{50}Te_{20}$  (тобто Ga1) запропоновано для витягування оптичних хвилеводів.

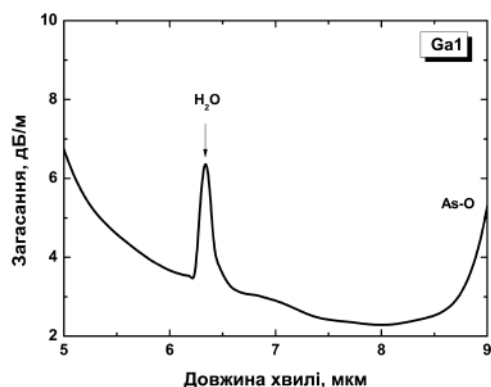


Рис. 6. Спектр оптичних утрат хвилевода, отриманого на основі сплаву Ga1 ( $As_{29}Ga_1Se_{50}Te_{20}$ ).

На рис. 6 зображено спектр оптичних утрат такого волокна, виміряний методом зворотного відрізу. Мінімальні оптичні втрати у волокні становлять 3 дБ/м у діапазоні 5–9 мкм. Наявність інтенсивної смуги поглинання біля 6.3 мкм свідчить про забруднення хвилеводів молекулярною водою. Широкий максимум поглинання, починаючи з 9 мкм, відповідає комбінації

коливних смуг кисню, зокрема зв'язків As–O. Поліпшення оптичних властивостей цих хвилеводів досягається додатковою динамічною дистиляцією з використанням алюмінію та хлориду телуру [24].

#### IV. ВИСНОВКИ

В режимі різкого загартування розплаву синтезовано сплави системи  $As_{30-x}Ga_xSe_{50}Te_{20}$ , які виявилися повністю аморфними/склуватими ( $x = 0$  і  $1$ ) або частково закристалізованими з високим умістом нано- ( $x = 2$ ) чи мікрокристалітів ( $x = 5$  і  $10$ ). Термодинамічні дослідження отриманих сплавів показали, що склувата фаза в них домінуюча, виявляючи характерне зниження температури розм'якшення  $T_g$  зі збільшенням умісту Ga. Процес стабілізації кінцевого структурного стану всіх сплавів є суттєво обмеженим виділеннями однієї й тієї ж кристалічної фази, яка викликає суттєве розсіювання світла в ІЧ-діапазоні спектра. Основний внесок у втрати оптичного пропускання робить розсіювання Релея на кристалічних частинках із характерними розмірами 200–300 нм, а з подальшим збільшенням умісту Ga — розсіювання Мі на мікрокристалічних включеннях. Відібрано сплав  $As_{29}Ga_1Se_{50}Te_{20}$  як найбільш перспективний з метою подальшої оптимізації для активних оптоелектронних застосувань.

- [1] S. Cui *et al.*, Proc. SPIE **8938**, 893805 (2014).
- [2] B. Bureau *et al.*, J. Non-Cryst. Solids **345-346**, 276 (2004).
- [3] Ed. J.-L. Adam, X. Zhang, *Chalcogenide glasses. Preparation, properties and applications* (Woodhead Publishing, Oxford, Cambridge, New Dehli, 2014).
- [4] Ya. Shpotyuk *et al.*, Opt. Mater. **46**, 228 (2015).
- [5] S. Cui *et al.*, Molecules **18**, 5373 (2013).
- [6] A. B. Seddon, Z. Tang, D. Furniss, S. Sujecki, T. M. Benson, Opt. Express **18**, 26704 (2010).
- [7] R. Golovchak *et al.*, J. Chem. Phys. **142**, 184501-1 (2015).
- [8] B. Bureau, C. Boussard-Pledel, P. Lucas, X. Zhang, J. Lucas, Molecules **14**, 4337 (2009).
- [9] S. Hocde, C. Boussard-Pledel, G. Fonteneau, D. Lecoq, H. Ma, J. Lucas, J. Non-Cryst. Solids **274**, 17 (2000).
- [10] S. Hocde, C. Boussard, G. Fonteneau, J. Lucas, Solid State Sci. **3**, 279 (2001).
- [11] D. Le Coq *et al.*, C. R. Chimie **5**, 907 (2002).
- [12] J. Keirsse *et al.*, Vib. Spectrosc. **32**, 23 (2003).
- [13] J. S. Sanghera, L. B. Shaw, I. D. Aggarwal, IEEE J. Selected. Topics Quantum. Electron. **15**, 114 (2009).
- [14] B. J. Park, H. S. Seo, J. T. Ahn, Y. G. Choi, J. Neo, W. J. Chung, J. Cer. Soc. Japan **116**, 1087 (2008).
- [15] F. Charpentier *et al.*, Mat. Lett. **101**, 21 (2013).
- [16] А. Фельц, *Аморфные и стеклообразные неорганические твердые тела* (Мир, Москва, 1986).
- [17] M.-L. Anne *et al.*, Sensors **9**, 7398 (2009).
- [18] H. Hahn, W. Z. Klinger, Anorg. Chem. **259**, 135 (1949).
- [19] S. Z. Ali, M. Y. Khan, Acta Crystallogr. C **37**, 104b (1981).
- [20] C. Liu, G. Tang, L. Luo, W. Chen, J. Amer. Cer. Soc. **92**, 245 (2009).
- [21] M. Hubert *et al.*, Opt. Express **19**, 23513 (2011).
- [22] O. Shpotyuk *et al.*, J. Phys. Chem. Solids **75**, 1150 (2014).
- [23] J. S. Sanghera, L. E. Busse, I. D. Aggarwal, J. Appl. Phys. **75**, 4885 (1994).
- [24] V. S. Shiryaev *et al.*, J. Opt. Electron. Adv. Mater. **7**, 1773 (2005).

**THE EFFECT OF Ga ON THE STRUCTURAL AND OPTICAL PROPERTIES OF THE  
As<sub>30</sub>Se<sub>50</sub>Te<sub>20</sub> CHALCOGENIDE GLASS**

*Ya. Shpotyuk<sup>1,2</sup>, B. Pavlyk<sup>1</sup>, S. Rykhlyuk<sup>3</sup>, C. Boussard-Plede<sup>2</sup>, V. Nazabal<sup>2</sup>, B. Bureau<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>*Department of Electronics, Ivan Franko National University of Lviv,  
107, Tarnavskoho St., Lviv, UA-79017, Ukraine*

<sup>2</sup>*Glasses and Ceramics Laboratory, University of Rennes 1,  
2, ave. du Thabor, Rennes, 35065, France*

<sup>3</sup>*Department of Optoelectronics and Information Technologies,  
Ivan Franko National University of Lviv,  
107, Tarnavskoho St., Lviv, UA-79017, Ukraine*

Chalcogenide glasses (ChG) are known to be one of most promising candidates for device application in IR photonics and optics. Upon quenching from a melt, they usually form bulk glassy rods which can be shaped into fibers. Because of excellent transparency from visible to far IR range, the ChG have a great potential for different sensing applications in atmospheric and space telecommunication, CO<sub>2</sub> detection, bio-sensing, etc.

Being doped with rare-earth (RE) ions, the ChG significantly extend their functionalities due to numerous radiative transitions appearing in the IR region. However, most RE ions are slightly solved in ChG, which causes a real problem with emission activation in pure chalcogenide matrices. This problem can be solved by introducing some doping additives such as Ga or In in ChG. But, on the other hand, Ga contained glasses demonstrate an obvious tendency to nanostructurization by forming intrinsic inhomogeneities because of strong Ga affinity to chemical interaction with chalcogens. This process can result in phase separation, nucleation and, finally, crystal growth leading to stabilization of different Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> crystalline polymorphs.

In this work, several experimental techniques were employed to study the effect of Ga additions in As<sub>30</sub>Se<sub>50</sub>Te<sub>20</sub> glass including optical spectroscopy in visible and IR region, X-ray diffraction, differential scanning calorimetry, as well as scanning electron microscopy with energy-dispersive spectroscopy.

It was shown that ~1 at. % Ga can be incorporated into As<sub>30-x</sub>Ga<sub>x</sub>Se<sub>50</sub>Te<sub>20</sub> glass without crystallization. This glass was successfully drawn into a fiber with minimal optical losses around 3 dB/m in the 5-9 mm range which allows to use this composition for further RE doping. The alloys with a higher Ga content were partly crystallized with the appearance of Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> cubic polymorphs which was confirmed by X-ray diffraction measurements and energy dispersive X-ray analysis. Moreover, the results of scanning electron microscopy showed that in the case of As<sub>28</sub>Ga<sub>2</sub>Se<sub>50</sub>Te<sub>20</sub>, the observed crystalline inclusions were nearly 200–300 nm in size, while in As<sub>25</sub>Ga<sub>5</sub>Se<sub>50</sub>Te<sub>20</sub> these inclusions become larger up to 40–70 micrometers in size. These crystallites provoke Rayleigh (on nano-sized crystallites) and Mie (on micro-sized crystallites) scattering causing losses in optical transmission.