

УДК 621.315.592

В.В. Галян¹, А.Г. Кевшин¹, І.А. Іващенко¹, С.А. Федосов¹, О.О. Лебедь², І.Д. Олексеюк¹,
П.В. Тищенко¹, А.Б. Тимошук¹¹Східноєвропейський національний університет імені Лесі Українки²Національний університет водного господарства та природокористування**ЛЮМИНЕСЦЕНЦІЯ НЕОПРОМІНЕНОГО ТА γ -ОПРОМІНЕНОГО МОНОКРИСТАЛУ
(Ga_{69,5}La_{29,5}Er)₂S₃₀₀**

Методом розчину-розплаву вирошено монокристал (Ga_{69,5}La_{29,5}Er)₂S₃₀₀. В діапазоні 600 – 1020 нм досліджено спектр оптичного поглинання неопроміненого монокристалу. Зафіксовано три інтенсивні максимуми ФЛ при 810, 850, 980 нм, а також максимум низької інтенсивності – 655 нм при збудженні лазером із довжиною хвилі 532 нм. Встановлено, що максимуми ФЛ відповідають переходам в f-оболонці іонів Ербію. Зменшення інтенсивності ФЛ при γ -опроміненні дозами 1000 та 5000 Гр обумовлено генерацією радіаційних дефектів, які зменшують ефективність кросрелаксаційних процесів між іонами Ербію.

Ключові слова: фотолюмінесценція, кросрелаксація, поглинання, монокристал.

В.В. Галян, А.Г. Кевшин, І.А. Іващенко, С.А. Федосов, О.О. Лебедь, І.Д. Олексеюк,
П.В. Тищенко, А.Б. Тимошук**ЛЮМИНЕСЦЕНЦІЯ НЕОБЛУЧЕНОГО І γ -ОБЛУЧЕНОГО МОНОКРИСТАЛА
(Ga_{69,5}La_{29,5}Er)₂S₃₀₀**

Методом вирощування із розчину-расплава отримано монокристал (Ga_{69,5}La_{29,5}Er)₂S₃₀₀. В діапазоні 600 – 1020 нм досліджено спектр оптичного поглинання необлученого монокристалу. Зафіксовано три інтенсивні максимуми ФЛ при 810, 850, 980 нм, а також максимум низької інтенсивності – 655 нм при збудженні лазером з довжиною хвилі 532 нм. Встановлено, що максимуми ФЛ відповідають переходам в f-оболонці іонів Ербію. Зменшення інтенсивності ФЛ при γ -облученні дозами 1000 і 5000 Гр обумовлено генерацією радіаційних дефектів, які зменшують ефективність кросрелаксаційних процесів між іонами Ербію.

Ключевые слова: фотолюмінесценція, кросрелаксація, поглинання, монокристал.

V.V. Halyan, A.H. Kevshyn, I.A. Ivashchenko, S.A. Fedosov, O.O. Lebed, I.D. Olekseyuk,
P.V. Tishchenko, A.B. Tymoshuk**LUMINESCENCE OF NON-IRRADIATED AND γ -IRRADIATED THE SINGLE CRYSTAL
(Ga_{69,5}La_{29,5}Er)₂S₃₀₀**

Significant interest of scientists is the radiation resistance of chalcogenide monocrystals to the effect of γ -irradiation on photoluminescent properties. The single crystal (Ga_{69,5}La_{29,5}Er)₂S₃₀₀ was grown by the melt-solution method. The optical absorption spectrum of a non-irradiated single crystal was investigated in the range of 600 nm to 1020 nm. The photoluminescence properties of non-irradiated and after γ -irradiation by dose 1000, 5000 Gy of monocrystal samples at excitation with a laser of wavelength 532 nm were investigated. Three intensive PL peaks at 810, 850, 980 nm, and a maximum of low intensity of 655 nm were detected. It is established that the PL maxima correspond to transitions in the f-shell of Erbium ions. Reducing the intensity of PL with γ -irradiation at doses of 1000 and 5000 Gy is due to the generation of radiation defects that reduce the effectiveness of cross-relaxation processes between the Erbium ions.

Keywords: photoluminescence, cross-relaxation, absorption, single crystal.

1. Вступ

В останні роки зростає інтерес науковців до монокристалічних та склоподібних халькогенідів, які леговані рідкісноземельними металами (РЗМ) [1]. Використанням цих матеріалів в оптоелектронних приладах, таких як інфрачервоні джерела світла [2], ап-конвертори [3], оптичні підсилювачі [4], сенсори температури [5, 6] та радіації [7, 8] стимулювало інтенсивне їх оптичних та фотоелектричних властивостей. Серед них найбільшого застосування набули матеріали, які мають широке «вікно прозорості» у видимому та близькому інфрачервоному (ІЧ) діапазоні спектру [9]. Висока розчинність РЗМ [10, 11] в аморфній та кристалічній матриці сплаву, низька енергія фононів [12, 13], висока інтенсивність фотолюмінесцентного випромінювання та стійкість до дії агресивних середовищ дозволили сульфідним кристалом і стеклом стати вагомим чинником при створенні оптоелектронних, які працюють у видимому та близькому інфрачервоному (ІЧ) діапазоні.

У халькогенідному склі порівняно із Ер-легованими монокристалічними напівпровідниками ФЛ проявляє велику кількість смуг у видимому та близькому ІЧ діапазоні [11, 14], що пов'язано із можливістю РЗМ займати декілька позицій в аморфній матриці. Монокристали характеризуються високою інтенсивністю ФЛ, але малочисельною кількістю смуг випромінювання [3, 7]. Тому,

особливо цікаві дослідження монокристалічних халькогенідів, леговані РЗМ, які проявляють високу інтенсивність вузьких смуг ФЛ у видимому та близькому ІЧ діапазоні.

Особливий інтерес викликає радіаційна стійкість халькогенідних монокристалів щодо впливу γ -опромінення на оптичні властивості. Із літературних джерел відомі дослідження спектрів оптичного поглинання γ -опромінених деяких типів стекел [15-17]. Проте мало робіт присвячено вивченню впливу γ -опромінення на утворення дефектів, які призводять до зміни люмінесцентних властивостей напівпровідникових матеріалів легованих ербієм. Такі дослідження важливі для розробки сучасних космічних технологій по конструюванню оптоелектронних приладів, які працюють під впливом радіації.

Метою цієї роботи є дослідження спектрів фотолюмінесценції неопроміненого та γ -опроміненого монокристалу $(\text{Ga}_{69,5}\text{La}_{29,5}\text{Er})_2\text{S}_{300}$ у видимому та близькому ІЧ діапазоні.

2. Вирощування монокристалу та методика дослідження

Спосіб вирощування монокристалу був обраний на основі діаграми стану системи $\text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{La}_2\text{S}_3$ [15]. Крім того знімалися термограми зразка такого ж складу, по кривих охолодження яких визначали температуру переохолодження, яка становила 70 К. Синтез зразка стехіометричного складу $(\text{Ga}_{69,5}\text{La}_{29,5}\text{Er})_2\text{S}_{300}$ проводили при 1200 К у контейнері з графітованими стінками. Перед графітизацією стінок його ретельно мили мильно-содовим розчином, полоскали дистильованою водою, в кінці травили плавиковою кислотою. У цьому ж контейнері проводили пізніше і вирощування монокристалу. Дно контейнера було у вигляді конуса, контейнер вакуумовувався до тиску $1 \cdot 10^{-3}$ мм.рт.ст. і запаювався. Процес росту проходив у вертикальній двозонній печі. Максимальна температура росту 1200 К, з градієнтом температури на фронті кристалізації 20 К/см. Після розплавлення шихти, ампулу опускали з максимальною швидкістю до досягнення її дном температури переохолодження. Після кристалізації 10 мм розплав, ампулу зупиняли і, рухаючи її в зворотному напрямі, розплавляли 6,0-8,0 мм закристалізованого зразка. Далі відпалювали його протягом 120 годин і далі здійснювали вирощування при швидкості опускання ампули 7 мм/добу. Після завершення процесу обидві печі охолоджували до 820 К зі швидкістю 60-70 К/добу, після чого відпалювали отриманий монокристал протягом 120 годин. Охолоджували установку в режимі виключеної печі. В результаті був отриманий монокристал жовто-сірого кольору, діаметром 13 мм і довжиною 22 мм (рис. 1). З отриманого монокристалу були виготовлені проби та знята дифрактограма (крок сканування – $0,05^\circ$, час експозиції – 4 сек.), яка показала відсутність інших фаз.

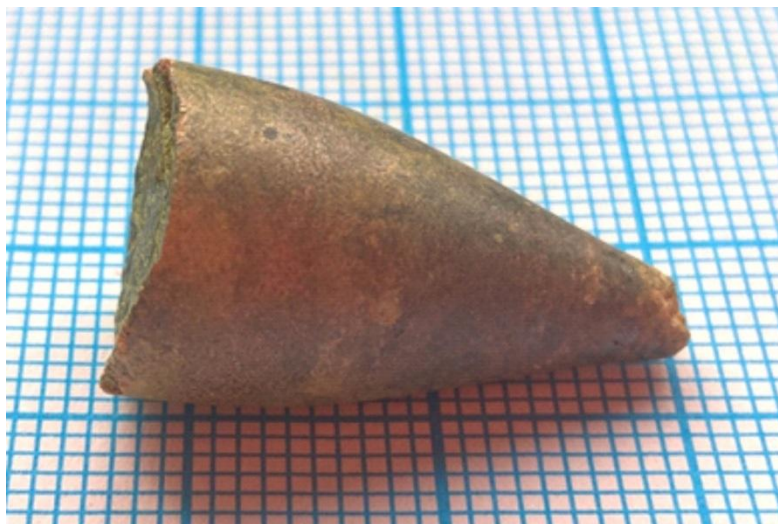


Рис. 1. Фотографія вирощеного монокристалу $(\text{Ga}_{69,5}\text{La}_{29,5}\text{Er})_2\text{S}_{300}$

Дослідження спектрів оптичного поглинання та ФЛ проводилось за стандартною методикою синхродетектування, АЦ-перетворення, з допомогою монохроматора МДР-206 автоматичною системою регулювання та фіксації температури. Сигнал ФЛ фіксувався з тієї ж поверхні зразка, що і збудження. Для дослідження спектру поглинання зразок готувався у вигляді плоско-паралельної полірованої пластини товщиною 0,8 мм. Реєстрація сигналу проводилась Si та PbS фотоприймачами. Збудження люмінесценції здійснювалось лазером LDM532U із максимумом

випромінювання 532 нм потужністю 150 мВт.

Опромінення кристалу проведено джерелом ^{60}Co на повітрі при температурі навколишнього середовища. Середня енергія падаючих γ -променів була близькою до 1,25 МеВ. Поглинута доза виміряна з використанням пристрою VDEG2-34 SP-1 для виявлення і вимірювання γ -квантів. Діапазон реєстрації γ -променів варіюється в межах значень 0,05 – 3 МеВ. Для дослідження вирізались зразки із центральної частини монокристалу, які опромінювались дозами 1000 та 5000 Гр.

3. Результати експерименту та обговорення

При кімнатній температурі досліджено спектр оптичного поглинання монокристалу $(\text{Ga}_{69,5}\text{La}_{29,5}\text{Er})_2\text{S}_{300}$ в діапазоні 600 – 1020 нм (рис. 2). Зафіксовано вузькі смуги поглинання із максимумами 660, 805, 980 нм, що відповідають переходам із основного $^4\text{I}_{15/2}$ в збуджені стани $^4\text{F}_{9/2}$, $^4\text{I}_{9/2}$, $^4\text{I}_{11/2}$, в іонах Ербію, відповідно.

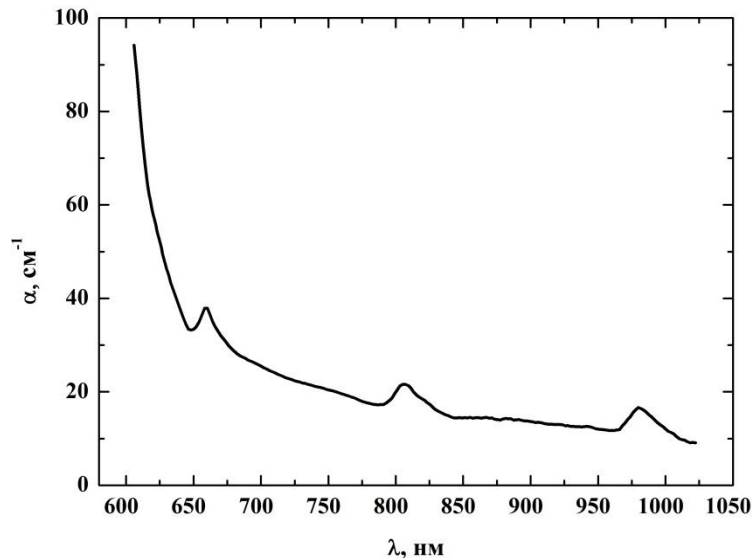


Рис. 2. Спектр оптичного поглинання монокристалу $(\text{Ga}_{69,75}\text{La}_{29,75}\text{Er}_{0,5})_2\text{S}_{300}$

Порівнюючи спектр поглинання дослідженого монокристалу із спектром монокристалу $(\text{Ga}_{69,75}\text{La}_{29,75}\text{Er}_{0,5})_2\text{S}_{300}$ [3] із меншим вмістом Ербію, бачимо, що край оптичного поглинання не зміщується. Крім того, максимуми поглинання, які пов'язані з внутрішніми переходами в іонах Er^{3+} не зазнають суттєвих змін. Це пов'язано із тим, що деяке збільшення концентрації легуючої домішки (з 0,2 до 0,4 ат.% Ер) не трансформує зонну структуру напівпровідника і не обумовлює значних змін в спектрі поглинання монокристалу.

При кімнатній температурі в діапазоні 400 – 1020 нм досліджено спектр ФЛ неопроміненого та γ -опроміненого дозами 1000, 5000 Гр монокристалу $(\text{Ga}_{69,75}\text{La}_{29,75}\text{Er}_{0,5})_2\text{S}_{300}$ (Рис. 3-5). Зафіксовано три інтенсивні максимуми при 810, 850, 980 нм, а також максимум низької інтенсивності – 655 нм, що відповідають переходам $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$, $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$, $^4\text{I}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$, $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ в іонах Er^{3+} , відповідно.

Випромінювання при 850 нм виникає внаслідок безвипромінювальної релаксації іонів Ербію зі збудженого стану $^2\text{H}_{11/2}$ в стан $^4\text{S}_{3/2}$. Найінтенсивніша смуга ФЛ при 810 нм утворюється завдяки кросрелаксації



Внаслідок якої, виникає значна кількість іонів ербію в стані $^4\text{I}_{9/2}$. Максимуми

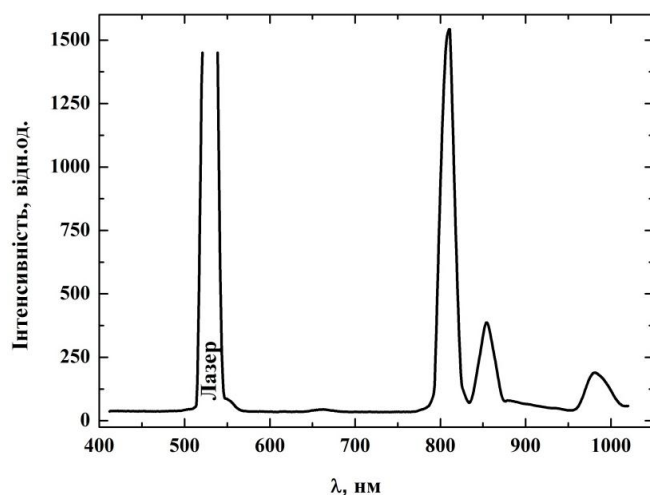


Рис. 3. Спектр фотолюмінесценції неопроміненого монокристалу $(\text{Ga}_{69.75}\text{La}_{29.75}\text{Er}_{0.5})_2\text{S}_{300}$

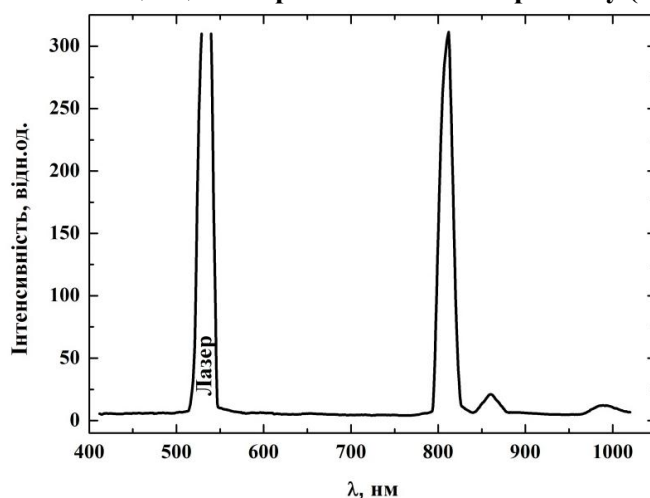


Рис. 4. Спектр фотолюмінесценції опроміненого монокристалу $(\text{Ga}_{69.75}\text{La}_{29.75}\text{Er}_{0.5})_2\text{S}_{300}$ (поглинута доза 1000 Гр)

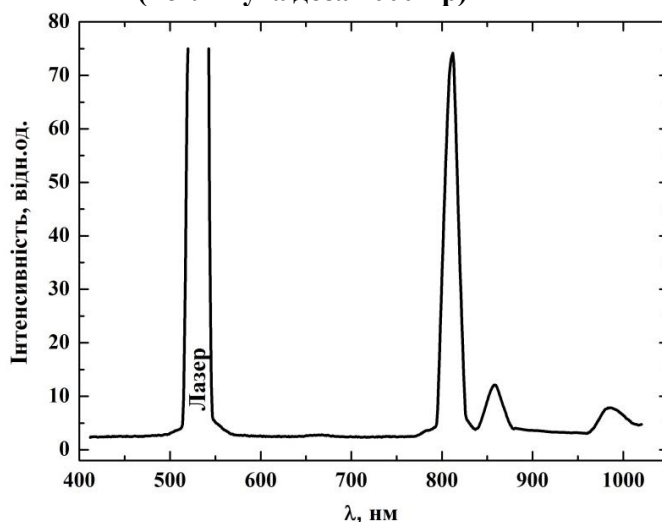


Рис. 5. Спектр фотолюмінесценції опроміненого монокристалу $(\text{Ga}_{69.75}\text{La}_{29.75}\text{Er}_{0.5})_2\text{S}_{300}$ (поглинута доза 5000 Гр)

при 980 та 655 нм утворюються теж завдяки кросрелаксаційним процесам, що представлено формулою (2).



Сусідні іони Ербію, які знаходяться в стані ${}^2\text{H}_{11/2}$ і ${}^4\text{I}_{13/2}$ внаслідок обміну енергією переходять в стан ${}^4\text{F}_{9/2}$ і ${}^4\text{I}_{11/2}$, відповідно. У збудженому стані ${}^4\text{F}_{9/2}$ іони обумовлюють ФЛ випромінювання із максимумом 655 нм, а в стані ${}^4\text{I}_{11/2}$ – смугу ФЛ із максимумом 980 нм.

Зменшення інтенсивності ФЛ при γ -опроміненні відбувається внаслідок утворення радіаційно-індукованих дефектів, які можуть перешкоджати ефективному обміну енергією між іонами через кросрелаксацію.

4. Висновки

За кімнатної температури досліджено спектр оптичного поглинання монокристалу $(\text{Ga}_{69.75}\text{La}_{29.75}\text{Er}_{0.5})_2\text{S}_{300}$. При збудженні лазером із довжиною хвилі 532 нм зафіксовано максимуми ФЛ при 810, 850, 980, 655 нм, що відповідають внутріцентричним переходам $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$, $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$, $^4\text{I}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$, $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ в іонах Er^{3+} , відповідно. Проаналізовано механізм випромінювання на основі переходів в f-оболонці іонів Ербію. Встановлено зменшення інтенсивності максимумів ФЛ при γ -опроміненні монокристалу.

Література

1. Luminescence in sulfides: a rich history and a bright future / P.F. Smet, I. Moreels, Z. Hens, D. Poelman // *Materials*. – 2010. – Vol. 3. – P. 2834-2883.
2. Eggleton B.J. Chalcogenide photonics / B.J. Eggleton, B. Luther-Davies, K. Richardson // *Nat. Photonics*. – 2011. Vol. 5. – P. 141-148.
3. Halyan V.V. 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. Oleksyuk, P. Tyshchenko, O.P. Vovk, Y.V. Bulik // *Physica B: Condensed Matter*. – 2018. – Vol. 544, №1. – P. 10–16.
4. Direct ultrafast laser written C-band waveguide amplifier in Er-doped chalcogenide glass / Sabapathy, A. Ayiriveetil, A.K. Kar, S. Asokan, S.J. Beecher // *Opt. Mater. Express*. – 2012. – Vol. 2. – P. 1556-1561.
5. Halyan V.V. 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 // *Journal of Luminescence*. – 2017. – V. 181. – P. 315-320.
6. Галян В. В. Безконтактні оптичні термосенсори на основі монокристалу $(\text{Ga}_{54.59}\text{In}_{44.66}\text{Er}_{0.75})_2\text{S}_{300}$ / І. А. Іващенко, А. Г. Кевшин, І. Д. Олексюк, А. П. Третяк, П. В. Тищенко // *Сенсорна електроніка і мікросистемні технології*. – 2018. Т. 15, №1. – С. 44–7. Kityk I. V. $(\text{Ga}_{54.59}\text{In}_{44.66}\text{Er}_{0.75})_2\text{S}_{300}$ 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. Oleksyuk, O.O. Lebed, G. Lakshminarayana, M. Piasecki // *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. – 2017. – V. 28. – P. 14097–14102.
8. $(\text{Ga}_{55}\text{In}_{45})_2\text{S}_{300}$ nanocrystallites as Novel Materials for nonlinear optical detection of gamma radiation / I.V. Kityk, K. Ozga, V. Halyan, I.A. Ivashchenko, M. Piasecki // *MRS Advances*. – 2018. – Vol. 3. – P. 1783-1788.
9. Applications of Chalcogenides: S, Se, and Te (Ed. G.K. Ahluwalia) (Switzerland: Springer International Publishing AG: 2017).
10. Aitken B.G. Rare-erth doped multicomponent Ge-based sulphide glasses // *J. Non-Cryst. Solids*. – 1997. – Vol. 213/214. – P. 281–287.
11. Kityk I.V. 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. Yuhymchuk, V.V. Strelchuk, I.A. Ivashchenko, Ya. Zhydachevskyy, A. Suchocki, I.D. Oleksyuk, A.H. Kevshyn, M. Piasecki // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 2018. – V. 498. – P. 380–385.
12. 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. Yuhymchuk, A. Fedorchuk, V.V. Halyan, I.A. Ivashchenko, I.D. Oleksyuk, M.A. Skoryk, G. Lakshminarayana, A.M. El-Naggar, A.A. Albassam, O.O. Lebed, M. Piasecki // *J. Alloy. Compd.* – 2017. – V. 722. – P. 265–271.
13. 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. Yuhymchuk, A. H. Kevshyn, G. Ye. Davydyuk, M. V. Shevchuk, S. V. Voronyuk // *Physica B: Condensed Matter*. – 2013. – Vol. 411, №15. – P. 35–39.
14. Halyan V.V. 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. Yuhymchuk // *Radiation Physics and Chemistry*, 2015. – V. 115 – P. 189–195.
15. Optical and structural properties of $\text{Li}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ glasses before and after γ -irradiation effects / D. Singh, K. Singh, B. S. Bajwa, G. S. Mudahar, D. P. Singh et al. // *J. Appl. Phys.* – 2008 – V. 104. – P. 103515–093514-5.
16. Gamma ray irradiation induced optical band gap variations in chalcogenide glasses / Fang Xia, S. Baccaro, Donghui Zhao, M. Falconieri, Guorong Chen // *Nucl. Instr. and Meth. B*. – 2005 – V. 234. – P. 525–532.
17. 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. – V. 351. – P. 993–997.

Стаття надійшла до редакції 30.11.2018