

ОПТИЧНІ, ОПТОЕЛЕКТРОННІ І РАДІАЦІЙНІ СЕНСОРИ

OPTICAL AND OPTOELECTRONIC AND RADIATION SENSORS

УДК 621.315.592

DOI 10.18524/1815-7459.2018.1.126352

БЕЗКОНТАКТНІ ОПТИЧНІ ТЕРМОСЕНСОРИ НА ОСНОВІ МОНОКРИСТАЛУ



В. В. Галян, І. А. Іващенко, А. Г. Кевшин, І. Д. Олексеюк, А. П. Третяк, П. В. Тищенко

Східноєвропейський національний університет імені Лесі Українки, Луцьк
halyanv@ukr.net, kevshin_a@ukr.net, inna.ivashchenko05@gmail.com, olekseyk@eenu.edu.ua,
tyrokvv54@gmail.com, krsh_2@ukr.net

БЕЗКОНТАКТНІ ОПТИЧНІ ТЕРМОСЕНСОРИ НА ОСНОВІ МОНОКРИСТАЛУ



В. В. Галян, І. А. Іващенко, А. Г. Кевшин, І. Д. Олексеюк, А. П. Третяк, П. В. Тищенко

Анотація. Методом розчину-розплаву у вертикальній двозонній печі вирошено монокристал $(\text{Ga}_{54.59}\text{In}_{44.66}\text{Er}_{0.75})_2\text{S}_{300}$. В спектрі оптичного поглинання монокристалу $(\text{Ga}_{54.59}\text{In}_{44.66}\text{Er}_{0.75})_2\text{S}_{300}$ ідентифіковано максимуми, що відповідають переходам в 4f оболонці іонів Ербію. Досліджено спектри фотолюмінесценції за температури 150, 200, 250, 300 К при збудженні лазером із довжиною хвилі 980 нм. Зафіксовано, що максимуми випромінювання (805, 1540 нм) не змінюють положення та форму при зміні температури. На основі діаграми енергетичних рівнів в Er^{3+} іонах встановлено механізм випромінювання, а також пояснено зростання інтегральної інтенсивності фотолюмінесценції при збільшенні температури. Обчислено чутливість максимумів випромінювання монокристалу $(\text{Ga}_{54.59}\text{In}_{44.66}\text{Er}_{0.75})_2\text{S}_{300}$ від температури.

Ключові слова: термосенсор, фотолюмінесценція, кросрелаксація, поглинання

NON-CONTACT OPTICAL THERMAL SENSORS BASED ON $(\text{Ga}_{54.59}\text{In}_{44.66}\text{Er}_{0.75})_2\text{S}_{300}$ SINGLE CRYSTALS

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

Abstract. The $(\text{Ga}_{54.59}\text{In}_{44.66}\text{Er}_{0.75})_2\text{S}_{300}$ single crystal was grown in a vertical two-zone furnace by a solution-melt method. In the optical absorption spectrum of the obtained single crystal $(\text{Ga}_{54.59}\text{In}_{44.66}\text{Er}_{0.75})_2\text{S}_{300}$ the maxima corresponding to transitions in the 4f shell of Erbium ions were identified. The spectra of photoluminescence were investigated at temperatures of 150, 200, 250, 300 K and at laser excitation with a wavelength of 980 nm. The radiation maxima (805, 1540 nm) do not change their position and form when temperature changes. On the basis of the diagram of energy levels of the Er^{3+} ions, the mechanism of radiation is established, and the growth of the integral intensity of the photoluminescence according to increasing temperature is explained. The sensitivity of the radiation maxima of the $(\text{Ga}_{54.59}\text{In}_{44.66}\text{Er}_{0.75})_2\text{S}_{300}$ single crystal from temperature is calculated.

Keywords: thermosensor, photoluminescence, cross-relaxation, absorption

БЕСКОНТАКТНЫЕ ОПТИЧЕСКИЕ ТЕРМОСЕНСОРЫ НА ОСНОВЕ МОНОКРИСТАЛЛА $(\text{Ga}_{54.59}\text{In}_{44.66}\text{Er}_{0.75})_2\text{S}_{300}$

В. В. Галян, И. А. Иващенко, А. Г. Кевшин, И. Д. Алексеюк, А. П. Третьяк, П. В. Тищенко

Аннотация. Методом выращивания из раствора-расплава в вертикальной двухзонной печи получено монокристалл $(\text{Ga}_{54.59}\text{In}_{44.66}\text{Er}_{0.75})_2\text{S}_{300}$. В спектре оптического поглощения монокристалла $(\text{Ga}_{54.59}\text{In}_{44.66}\text{Er}_{0.75})_2\text{S}_{300}$ идентифицировано максимумы, соответствующие переходам в 4f оболочке ионов Эрбия. Исследованы спектры фотолюминесценции при температуре 150, 200, 250, 300 К при возбуждении лазером с длиной волны 980 нм. Зафиксировано, что максимумы излучения (805, 1540 нм) не меняют положения и форму при изменении температуры. На основе диаграммы энергетических уровней в Er^{3+} ионах установлен механизм излучения, а также объяснено рост интегральной интенсивности фотолюминесценции при увеличении температуры. Рассчитано чувствительность максимумов излучения монокристалла $(\text{Ga}_{54.59}\text{In}_{44.66}\text{Er}_{0.75})_2\text{S}_{300}$ от температуры.

Ключевые слова: термосенсор, фотолюминесценция, кросрелаксация, поглощение

ВСТУП

Отримання нових матеріалів і дослідження їх властивостей є одним із основних напрямків сучасного матеріалознавства. Введення до бінарних, тернарних сполук [1-3] легуючих домішок, зокрема рідкісноземельних металів [4-6], створює передумови для виготовлення активних і пасивних середовищ в лазерній техніці та телекомунікаціях. Особливу увагу науковці приділяють властивостям кристалічних та аморфних середовищ, які здатні стабільно проявляти фотолюмінесценцію (ФЛ) високої інтенсивності та нелінійно-оптичні властивості [7, 8]. Для дослідження сцинтиляційних матеріалів, в якості активаторів легуючої домішки, часто слугують рідкісноземельні метали Ce, Nd, Pr, Er [9, 10, 15].

Крім того, останнім часом, в сучасному промисловому виробництві оптоелектронної техніки активно досліджуються і впроваджуються високоточні термічні сенсори, вимірювання в яких базується на чутливості фотолюмінесцентного випромінювання до температурних змін. Проте, мало уваги приділяється вивченню взаємного впливу механізмів релаксації іонів ербію та кросрелаксаційних процесів при зміні інтенсивності люмінесценції в різних температурних інтервалах. Такі дослідження дозволять оптимізувати вибір компонентного складу для отримання ефективних люмінесцентних матеріалів при виготовленні безконтактних оптичних термосенсорів.

В наших попередніх дослідженнях [16] в системі $\text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{In}_2\text{S}_3$ зафіксовані дві потрійні сполуки: GaInS_3 та $\text{Ga}_{0.7}\text{In}_{1.3}\text{S}_3$. Сполука GaInS_3 утворюється по перитектичній реакції $\text{L} + \text{In}_2\text{S}_3 \leftrightarrow \text{GaInS}_3$ при 1190 К, кристалізується в гексагональній сингонії, пр. гр. $P6_3$, $a = 0.6655(4)$ нм, $c = 1.7950(3)$ нм, володіє областю гомогенності, яка при 820 К складає 47-57 мол.% In_2S_3 .

Крім того, X-променевою фотоелектронною спектроскопією ми дослідили внутрішні оболонки і валентну зону для вихідного і бомбардованого іонами Ag поверхні монокрystalу $(\text{Ga}_{54.59}\text{In}_{44.66}\text{Er}_{0.75})_2\text{S}_{300}$ [17]. Виявлено, що цей монокрystal був радіаційно стійкий по відношенню до Ag-іонного бомбардування. Зокрема, така обробка не викликає яких-небудь істотних змін значень енергій зв'язку електронів із внутрішніх оболонок, а також

форми рентгенівських фотоелектронних спектрів (XPS) на рівні внутрішніх оболонок і валентної зони монокрystalу. В роботі [17] вважається, що введення Ербію в решітку $(\text{Ga}_{55}\text{In}_{45})_2\text{S}_{300}$ не приводить до значних змін в особливостях хімічного зв'язку вихідного (не-легованого Ербієм) монокрystalу.

Метою цієї роботи є дослідження люмінесцентних властивостей монокрystalу $(\text{Ga}_{54.59}\text{In}_{44.66}\text{Er}_{0.75})_2\text{S}_{300}$ в різних температурних інтервалах, встановлення механізму випромінювання, а також визначення чутливості оптичного термосенсору перспективного в оптоелектронній техніці.

СИНТЕЗ СПЛАВІВ, МЕТОДИКА ТА ТЕХНІКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

Ми отримали монокрystal $(\text{Ga}_{54.59}\text{In}_{44.66}\text{Er}_{0.75})_2\text{S}_{300}$, методика та умови отримання якого підібрані з діаграми стану системи $\text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{In}_2\text{S}_3$ та термограми охолодження зразка, по якій визначали температуру переохолодження. Використали розчин-розплавний метод, переохолодження розчину-розплаву становило 70 К. Синтез вихідного сплаву при максимальній температурі 1200 К та ріст кристалу проводили в одному вакуумному кварцовому контейнері з дном у вигляді конуса і перетяжкою з діаметром отвору 2 мм. Процес росту проходив у вертикальній двозонній печі. Максимальна температура становила 1200 К, градієнт температури на фронті кристалізації складав 20 К/см. Після розплавлення шихти, ампулу опускали з максимальною швидкістю. Після кристалізації 10 мм розплаву, по довжині ампули, ріст зупиняли, після чого проводили в зворотному напрямі розплавлення 6.0-8.0 мм закристалізованого розплаву і протягом 100 годин здійснювали відпал. Далі проводили вирощування монокрystalу при швидкості опускання 5 мм/добу. Після завершення процесу обидві печі охолоджували до 820 К зі швидкістю 50-70 К/добу і відпалювали отриманий монокрystal протягом 100 годин. Після цього охолоджували установку в режимі виключеної печі. Отримано монокрystal оранжево-жовтого кольору, діаметром 14 мм і довжиною 20 мм. Компонентний склад і структуру вирощеного монокрystalу досліджено з допомогою SEM та EDS-аналізу [18].

Дослідження спектрів оптичного поглинання та ФЛ проводилось за стандартною методикою синхродетектування, АЦ-перетворення, з допомогою монохроматора МДР-206 обладнаного кріостатом з автоматичною системою регулювання та фіксації температури. Приймання сигналу ФЛ проводилось із тієї ж площини поверхні зразка, що і збудження. Реєстрація сигналу проводилась Si та PbS фотоприймачами. Збудження люмінесценції здійснювалось діодним лазером із максимумом випромінювання 980 нм і потужністю 150 мВт.

РЕЗУЛЬТАТИ ЕКСПЕРИМЕНТУ ТА ОБГОВОРЕННЯ

Досліджено спектр оптичного поглинання у видимому та близькому інфрачервоному діапазоні монокристалу $(\text{Ga}_{54.59}\text{In}_{44.66}\text{Er}_{0.75})_2\text{S}_{300}$ (рис. 1.). Як бачимо на графіку зафіксовано вузькі смуги поглинання із максимумами 0,81, 1,27, 1,53, 1,88, 2,34 еВ. Ці максимуми відповідають внутрішньоцентровим переходам із основного $^4\text{I}_{15/2}$ в збуджені стани $^4\text{I}_{13/2}$, $^4\text{I}_{11/2}$, $^4\text{I}_{9/2}$, $^4\text{F}_{9/2}$, $^2\text{H}_{11/2}$ іонів Er^{3+} відповідно.

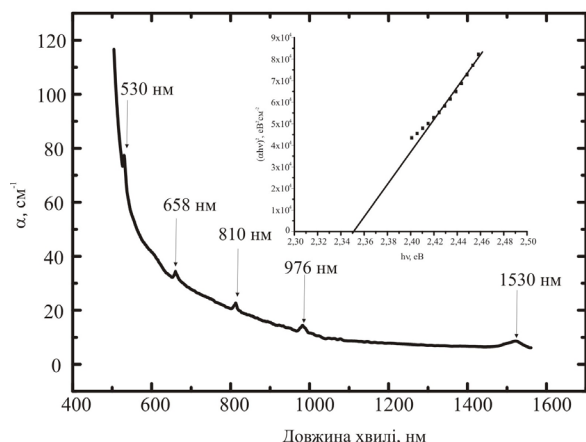


Рис. 1. Спектр оптичного поглинання монокристалу $(\text{Ga}_{54.59}\text{In}_{44.66}\text{Er}_{0.75})_2\text{S}_{300}$.

На вставці рис. 1 побудовано залежність $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$ і на основі відомої формули [19] для прямих переходів визначено ширину забороненої зони кристалу:

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

де: α – коефіцієнт поглинання, E_g – ширина

забороненої зони, A – константа. Визначене значення $E_g = 2,35$ еВ, є дещо меншим, як в роботі І.Р. Амірасланова [20], який отримав монокристали GaInS_3 методом хімічно-транспортних реакцій. Відмінності пов'язані із різною технологією отримання монокристалів, а також введенням домішки Ербію.

Ми дослідили спектри ФЛ монокристалу $(\text{Ga}_{54.59}\text{In}_{44.66}\text{Er}_{0.75})_2\text{S}_{300}$ (рис. 2, 3) за температури 150, 200, 250, 300 К при збудженні лазером із довжиною хвилі 980 нм. Як бачимо із рисунків, зафіксовано інтенсивні смуги антистоксової (рис. 2) та стоксової (рис. 3) ФЛ із максимумами 805 і 1540 нм, що відповідають переходам $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$, $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ в іонах Ербію відповідно.

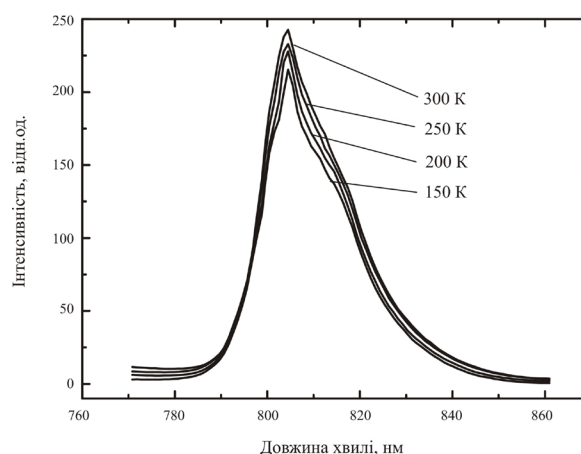


Рис. 2. Спектри антистоксової ФЛ монокристалу $(\text{Ga}_{54.59}\text{In}_{44.66}\text{Er}_{0.75})_2\text{S}_{300}$.

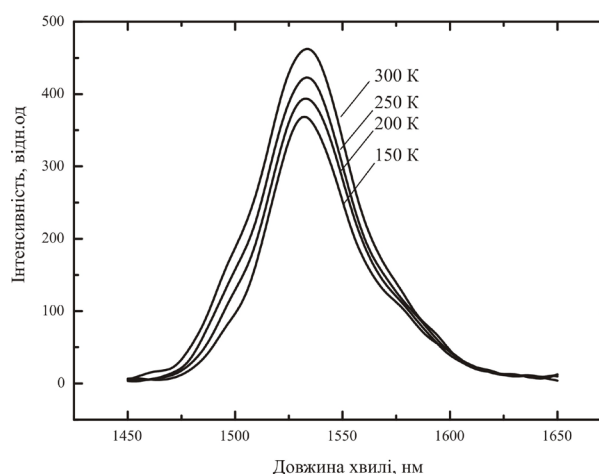
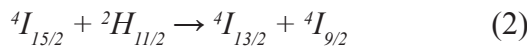


Рис. 3. Спектри стоксової ФЛ монокристалу $(\text{Ga}_{54.59}\text{In}_{44.66}\text{Er}_{0.75})_2\text{S}_{300}$.

Положення та форма максимумів не змінюється, але інтенсивність ФЛ зростає при збільшенні температури. Для більшості напівпровідникових матеріалів, в яких зафіксовано рекомбінаційну люмінесценцію [21] при підвищенні температури інтенсивність ФЛ зменшується. Водночас, в кристалах та стеклах, в яких ФЛ пов'язана із переходами всередині 4f оболонки іонів Ербію, інтенсивність емісії із збільшенням температури може зростати. Це пов'язано із тим, що сусідні іони Ербію знаходяться в різних збуджених станах. При підвищенні температури змінюється фонна підсистема кристалу, що сприяє процесам кросрелаксації між сусідніми іонами Er^{3+} . Якщо збуджувати кристал довжиною хвилі 980 нм іони Ербію при поглинанні двох фотонів переходять в стан $^4F_{7/2}$ (рис. 4). З цього стану внаслідок невеликої енергетичної відстані іони Er^{3+} можуть безвипромінювально релаксувати в стан $^2H_{11/2}$. Завдяки кросрелаксації (CR):



виникають збуджені стани $^4I_{13/2} + ^4I_{9/2}$. Безвипромінювально перейти зі стану $^4I_{11/2}$ в $^4I_{13/2}$ іони Ербію не можуть, внаслідок великої енергетичної відстані і порівняно низькій енергії фононів (для напівпровідників на основі сульфідів галію $\sim 350 \text{ cm}^{-1}$). Тому при підвищенні температури процеси обміну енергією (CR) відіграватимуть більшу роль, що сприятиме більшій концентрації іонів Ербію в станах $^4I_{9/2}$ і $^4I_{13/2}$ і росту інтенсивності фотолюмінесценції із максимумами 805 і 1540 нм відповідно.

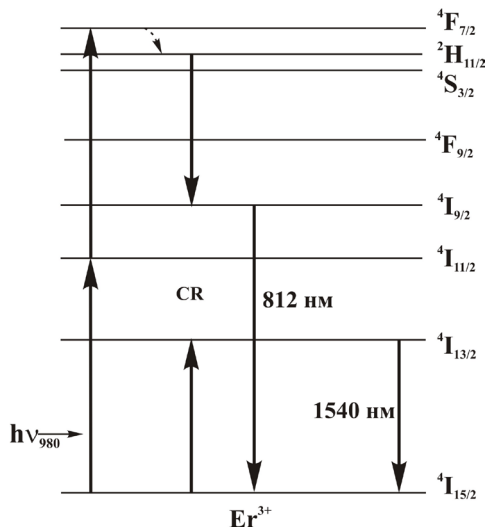


Рис. 4. Діаграма енергетичних рівнів в Er^{3+} іонах.

На основі спектрів антистоксової та стоксової ФЛ монокристалу $(Ga_{54.59}In_{44.66}Er_{0.75})_2S_{300}$ розрахована інтегральна інтенсивність ФЛ для максимумів 805 і 1540 нм (рис. 5, 6). Із рисунків бачимо, що інтегральна інтенсивність ФЛ лінійно залежить від температури. Така залежність є підставою для рекомендації монокристалу $(Ga_{54.59}In_{44.66}Er_{0.75})_2S_{300}$ в якості матеріалу для конструювання оптичних сенсорів температури. Із результатів залежності інтегральної інтенсивності ФЛ від температури обчислено чутливість, яка становить $1,187 \times 10^{-3} \text{ C}^{-1}$ для ФЛ із максимумом 805 нм і $1,818 \times 10^{-3} \text{ C}^{-1}$ – із максимумом 1540 нм. Зауважимо, що чутливість вища для ФЛ у спектральному інтервалі, який належить до робочого діапазону оптоволоконних мереж та телекомунікаційних пристроїв.

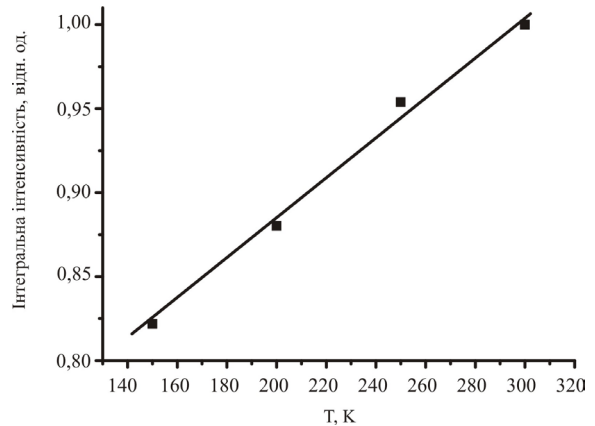


Рис. 5. Залежність інтегральної інтенсивності антистоксової ФЛ від температури монокристалу $(Ga_{54.59}In_{44.66}Er_{0.75})_2S_{300}$.

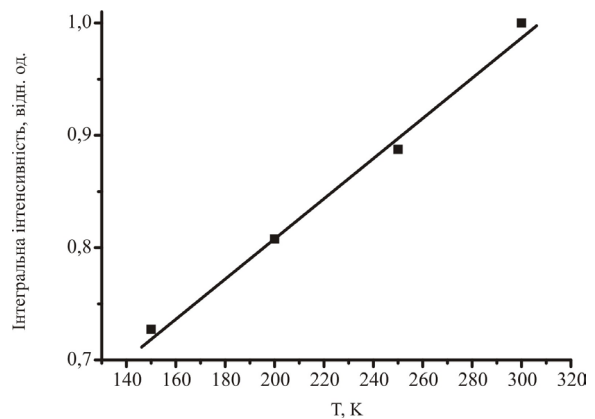


Рис. 6. Залежність інтегральної інтенсивності стоксової ФЛ від температури монокристалу $(Ga_{54.59}In_{44.66}Er_{0.75})_2S_{300}$.

ВИСНОВКИ

Досліджено спектр оптичного поглинання монокристалу $(\text{Ga}_{54.59}\text{In}_{44.66}\text{Er}_{0.75})_2\text{S}_{300}$ і зафіксовано максимуми, що відповідають внутрішньоцентровим переходам в іонах Er^{3+} . При збудженні монокристалу лазером із довжиною хвилі 980 нм виникає антистоксівська (максимум 805 нм) та стоксівська (максимум 1540 нм) ФЛ. Розрахована інтегральна інтенсивність ФЛ (при 150, 200, 250, 300 К) зі збільшенням температури зростає за лінійним законом. За результатами температурної залежності інтегральної інтенсивності ФЛ обчислено чутливість спектрів до зміни температури ($1,187 \times 10^{-3} \text{ C}^{-1}$ – для максимуму 805 нм, $1,818 \times 10^{-3} \text{ C}^{-1}$ – для максимуму 1540 нм). В температурному інтервалі 150 – 300 К монокристал $(\text{Ga}_{54.59}\text{In}_{44.66}\text{Er}_{0.75})_2\text{S}_{300}$ можна рекомендувати для конструювання безконтактного оптичного термосенсора.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

- [1]. M. Piasecki, M. G. Brik, I. E. Barchiy, K. Ozga, I. V. Kityk, A. M. El-Naggar, A. A. Albassam, T. A. Malakhovskaya, G. Lakshminarayana. Band structure, electronic and optical features of Tl_4SnX_3 ($X = \text{S}, \text{Te}$) ternary compounds for optoelectronic applications // *Journal of Alloys and Compounds*, 710, pp. 600-607 (2017).
- [2]. A. H. Kevshyn, V. V. Halyan, H. Ye. Davydyuk, O. V. Parasyuk, I. I. Mazurets. Concentration dependence of the optical properties of glassy alloys in the $\text{HgS}-\text{Ga}_2\text{S}_3-\text{GeS}_2$ system // *Glass Physics and Chemistry*, 36 (1), pp. 27-32 (2010).
- [3]. M. Piasecki, G. L. Myronchuk, O. V. Zamurueva, O. Y. Khyzhun, O. V. Parasyuk, A. O. Fedorchuk, A. Albassam, A. M. El-Naggar, I. V. Kityk. Huge operation by energy gap of novel narrow band gap $\text{Tl}_{1-x}\text{In}_{1-x}\text{B}_x\text{Se}_2$ ($B = \text{Si}, \text{Ge}$): DFT, x-ray emission and photoconductivity studies // *Materials Research Express*, 3 (2), pp. 025902 (2016).
- [4]. I. A. Ivashchenko, I. V. Danyliuk, I. D. Olekseyuk, V. V. Halyan. Phase equilibria in the quasi-ternary system $\text{Ag}_2\text{Se}-\text{Ga}_2\text{Se}_3-\text{In}_2\text{Se}_3$ and physical properties of $(\text{Ga}_{0.6}\text{In}_{0.4})_2\text{Se}_3$, $(\text{Ga}_{0.594}\text{In}_{0.396}\text{Er}_{0.01})_2\text{Se}_3$ single crystals // *Journal of Solid State Chemistry*, 210 (1), pp. 102-110 (2014).
- [5]. V. V. Halyan, V. V. Strelchuk, V. O. Yukhymchuk, A. H. Kevshyn, G. Ye. Davydyuk, M. V. Shevchuk, S. V. Voronyuk. Role of structural ordering on optical properties of the glasses $\text{Ag}_{0.05}\text{Ga}_{0.05}\text{Ge}_{0.95}\text{S}_2-\text{Er}_2\text{S}_3$ // *Physica B*, 411, pp. 35-39 (2013).
- [6]. V. V. Halyan, I. V. Kityk, A. H. Kevshyn, I. A. Ivashchenko, G. Lakshminarayana, M. V. Shevchuk, A. Fedorchuk, M. Piasecki. 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 // *Journal of Luminescence*, 181, pp. 315-320 (2017).
- [7]. Iu. Nasioka, V. Strelchuk, M. Boyko, V. Voevodin, A. Vierovkin, A. Rybka, V. Kutniy, S. Dudnik, V. Gritsina, O. Opalev, V. Strel'nitskij. Raman and photoluminescence characterization of diamond films for radiation detectors // *Sensors and Actuators, A: Physical*, 223, pp. 28-23 (2015).
- [8]. Albin Antony, S. Pramodini, P. Poornesh, I. V. Kityk, A. O. Fedorchuk, Ganesh Sanjeev. Influence of electron beam irradiation on nonlinear optical properties of Al doped ZnO thin films for optoelectronic device applications in the cw laser regime // *Optical Materials*, 62, pp. 64-71 (2016).
- [9]. P. A. Rodnyi. Progress in fast scintillators // *Radiation Measurements*, 33(5), pp. 605-614 (2001).
- [10]. Takayuki Yanagida, Noriaki Kawaguchi, Yuui Yokota, Sumito Ishidu, Kei Kamada. Study of VUV emission and γ -ray responses of Nd:BaF₂ scintillator // *Radiation Measurements*, 45(3-6), pp. 422-425 (2010).
- [11]. Takayuki Yanagida. Ionizing radiation induced emission: Scintillation and storage-type luminescence // *Journal of Luminescence*, 169(Part B), pp. 544-548 (2016).
- [12]. B. Tortech, M. Van Uffelen, A. Gusev, Y. Ouerdane, A. Boukenter, J. -P. Meunier, F. Berghmans, H. Thienpont. Gamma radiation induced loss in erbium doped optical fibers // *J. Non-Cryst. Solids*, 353(5-7), pp. 477-480 (2007).
- [13]. C. Wang, D. Barba, S. Slim, Y. Q. Wang, F. Rosei. Enhanced radiation resistance of near-infrared photoluminescence emission induced by Er/Si nanoclustering // *Materials & Design*, 126, pp. 57-63 (2017).
- [14]. Akihiro Yamaji, Hiraku Ogino, Yutaka Fujimoto, Akira Suzuki, Akira Yoshikawa. Scintillation properties of Er-doped $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ single

crystals // *Radiation Measurements*, 56, pp. 116-119 (2013).

[15]. Makoto Sugiyama, Yutaka Fujimoto, Takayuki Yanagida, Daisuke Totsuka, Shunsuke Kurosawa, Yoshisuke Futami, Yuui Yokota, Valery Chani, Akira Yoshikawa. Crystal growth and scintillation properties of Er-doped $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ single crystals // *Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 664(1), pp. 127-131 (2012).

[16]. I. A. Ivashchenko, I. V. Danyliuk, I. D. Olekseyuk, V. Z. Pankevych, V. V. Halyan. Phase equilibria in the quasiternary system $\text{Ag}_2\text{S}-\text{Ga}_2\text{Se}_3-\text{In}_2\text{Se}_3$ 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 // *Journal of Solid State Chemistry*, 227, pp. 255-264 (2015).

[17]. O. Y. Khyzhun, V. V. Halyan, I. V. Danyliuk, I. A. Ivashchenko. 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 // *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 27(4), pp. 3258-3264 (2016).

[18]. 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. 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 // *Journal of Alloys and Compounds*, 722, pp. 265-271 (2017).

[19]. J. I. Pankove. *Optical Processes In Semiconductors*. Mir, M. 456 s. (1973)

[20]. I. R. Amiraslanov, T. Kh. Azizov, G. G. Guseinov, A. S. Kuliev, G. M. Niftiev. Vyrashchivaniye monokristallov, struktura i fotoelektricheskiye svoystva novykh polimorfnykh modifikatsiy GaInS_3 // *Inorganic Materials*, 24(5), pp. 723-726 (1998).

[21]. D. S. Agafonova, E. V. Kolobkova, A. I. Sidorov. Temperature dependence of the luminescence intensity in optical fibers of oxyfluoride glass with CdS and $\text{CdS}_{(x)}\text{Se}_{1-x}$ quantum dots // *Technical physics letters*, 39(7), pp. 629-631 (2013).

UDC 621.315.592

DOI 10.18524/1815-7459.2018.1.126352

NON-CONTACT OPTICAL THERMAL SENSORS BASED ON $(\text{Ga}_{54.59}\text{In}_{44.66}\text{Er}_{0.75})_2\text{S}_{300}$ SINGLE CRYSTALS

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

Lesya Ukrainka Eastern European National University, Lutsk

Summary

New materials and their properties is one of the principal directions of modern materials science. Recently, high-precision thermal sensors based on the sensitivity of photoluminescent radiation to temperature changes are actively investigated and implemented in the industrial production of optoelectronic technology. However, little attention is paid to the study of the mutual influence of the relaxation mechanisms of erbium ions and the cross-relaxation processes when the intensity of luminescence changes at different temperature ranges. Such studies will optimize the choice of component composition for efficient luminescent materials in the manufacture of contact-free optical thermal sensors.

The objective of this work is to study the luminescence properties of the $(\text{Ga}_{54.59}\text{In}_{44.66}\text{Er}_{0.75})_2\text{S}_{300}$ single crystal in various temperature ranges, to identify the radiation mechanism, and to determine the sensitivity of optical thermal sensor promising to optoelectronic technology.

The technique and growth conditions of the single crystal $(\text{Ga}_{54.59}\text{In}_{44.66}\text{Er}_{0.75})_2\text{S}_{300}$ were selected according to the phase diagram of the Ga_2S_3 – In_2S_3 system and the cooling curve of the sample thermogram to determine the supercooling temperature. The solution-melt method was used for obtaining the single crystal, with the supercooling temperature of the melt set at 70 K. The growth process was performed in a vertical two-zone furnace. The maximum temperature was 1200 K, the temperature gradient at the solid-melt interface was 20 K/cm.

The PL spectra of the $(\text{Ga}_{54.59}\text{In}_{44.66}\text{Er}_{0.75})_2\text{S}_{300}$ single crystal at 150, 200, 250, 300 K were investigated under excitation by a laser at 980 nm. Strong bands of anti-Stokes and Stokes PL with the maxima at 805 and 1540 nm were recorded which correspond to the transitions ${}^4\text{I}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$, ${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$, respectively, in erbium ions. Based on the spectra of anti-Stokes and Stokes PL of the $(\text{Ga}_{54.59}\text{In}_{44.66}\text{Er}_{0.75})_2\text{S}_{300}$ single crystal, the integral intensity of PL was calculated for the maxima at 805 and 1540 nm. It was determined that the integral intensity of PL depends linearly on the temperature. Using the energy transition diagram of Er^{3+} ions, the mechanism of PL radiation is suggested which explains the change in PL intensity with increasing temperature.

The sensitivity of the PL spectra to the temperature change in the 150–300 K range was calculated. It is equal to $1.18710^{-3} \text{ K}^{-1}$ (for the maximum at 805 nm) and $1.81810^{-3} \text{ K}^{-1}$ (for the maximum at 1540 nm).

Keywords: thermal sensor, photoluminescence, cross-relaxation, sensitivity

УДК 621.315.592

DOI 10.18524/1815-7459.2018.1.126352

БЕЗКОНТАКТНІ ОПТИЧНІ ТЕРМОСЕНСОРИ 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. Олексюк, А. П. Третяк, П. В. Тищенко

Східноєвропейський національний університет імені Лесі Українки, Луцьк

Реферат

Отримання нових матеріалів і дослідження їх властивостей є одним із основних напрямків сучасного матеріалознавства. Останнім часом, в сучасному промисловому виробництві оптоелектронної техніки активно досліджуються і впроваджуються високоточні термічні сенсори, вимірювання в яких базується на чутливості фотолюмінесцентного випромінювання до температурних змін. Проте, мало уваги приділяється вивченню взаємного впливу механізмів релаксації іонів ербію та кросрелаксаційних процесів при зміні інтенсивності люмінесценції в різних температурних інтервалах. Такі дослідження дозволять оптимізувати вибір компонентного складу для отримання ефективних люмінесцентних матеріалів при виготовленні безконтактних оптичних термосенсорів.

Метою цієї роботи є дослідження люмінесцентних властивостей монокристалу $(\text{Ga}_{54.59}\text{In}_{44.66}\text{Er}_{0.75})_2\text{S}_{300}$ в різних температурних інтервалах, встановлення механізму випромінювання, а також визначення чутливості оптичного термосенсору перспективного в оптоелектронній техніці.

Ми отримали монокристал $(\text{Ga}_{54.59}\text{In}_{44.66}\text{Er}_{0.75})_2\text{S}_{300}$, методика та умови отримання якого підібрані з діаграми стану системи $\text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{In}_2\text{S}_3$ та термограми охолодження зразка, по якій визначали температуру переохолодження. Використали розчин-розплавний метод, переохолодження розчину-розплаву становило 70 К. Процес росту проходив у вертикальній двозонній печі. Максимальна температура становила 1200 К, градієнт температури на фронті кристалізації складав 20 К/см.

Досліджено спектри ФЛ монокристалу $(\text{Ga}_{54.59}\text{In}_{44.66}\text{Er}_{0.75})_2\text{S}_{300}$ за температури 150, 200, 250, 300 К при збудженні лазером із довжиною хвилі 980 нм. Зафіксовано інтенсивні смуги антистоксової та стоксової ФЛ із максимумами 805 і 1540 нм, що відповідають переходам $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$, $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ в іонах Ербію відповідно. На основі спектрів антистоксової та стоксової ФЛ монокристалу $(\text{Ga}_{54.59}\text{In}_{44.66}\text{Er}_{0.75})_2\text{S}_{300}$ розрахована інтегральна інтенсивність ФЛ для максимумів 805 і 1540 нм. Встановлено, що інтегральна інтенсивність ФЛ лінійно залежить від температури. На основі моделі енергетичних переходів в іонах Er^{3+} запропоновано механізм випромінювання ФЛ, який пояснює зміну інтенсивностей ФЛ при підвищенні температури.

В інтервалі 150 – 300 К обчислено чутливість спектрів ФЛ до температурних змін, що становить $1,187 \times 10^{-3} \text{ C}^{-1}$ (для максимуму 805 нм), $1,818 \times 10^{-3} \text{ C}^{-1}$ (для максимуму 1540 нм).

Ключові слова: термосенсор, фотолюмінесценція, кросрелаксація, чутливість