

УДК 535.343.1

## КРИСТАЛЛ $\text{LiNbO}_3\text{-Yb}^{3+}$ : МАТЕРИАЛ ДЛЯ ОПТИЧЕСКОГО СЕНСОРА ТЕМПЕРАТУРЫ

А.Г. ДЕМИРХАНЫАН<sup>1\*</sup>, Г.Г. ДЕМИРХАНЫАН<sup>1,2</sup>, Э.П. КОКАНЫАН<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Армянский государственный педагогический университет  
им. Х. Абовяна, Ереван, Армения

<sup>2</sup>Институт физических исследований НАН Армении, Аштарак, Армения

\*e-mail: demirkhanyan.hasmik@aspu.am

(Поступила в редакцию 4 апреля 2017 г.)

Предложен метод оптического определения температуры на основе кооперативной люминесценции в кристаллах  $\text{LiNbO}_3$ , легированных ионами редкоземельных элементов. В качестве температурно-зависящей измеряемой величины рассмотрен квантовый выход люминесценции с учетом процессов безызлучательного перераспределения энергии электронного возбуждения в примесной подсистеме. Показано, что кристаллы  $\text{LiNbO}_3\text{-Yb}^{3+}$  могут быть использованы в качестве материала для оптического сенсора температуры в диапазоне 200–500 К со средней чувствительностью  $0.12\%K^{-1}$ .

### 1. Введение

Оптические сенсоры температуры (ОСТ) широко применяются для измерения и контроля температуры в тех случаях, когда традиционная техника по тем или иным причинам не применима (в агрессивных средах, для выявления пожаров, на электростанциях, в криогенной технике и т. д.).

Идея использования материалов, легированных ионами редких земель (RE) в качестве рабочих тел ОСТ основывается на температурных зависимостях спектроскопических и кинетических характеристик (интенсивность, среднее время люминесценции, квантовый выход и т.д.) этих материалов. Возможности создания ОСТ на основе стекол, керамики и волокон, легированных различными RE ионами ( $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Pr}^{3+}$ ), обсуждались в работах [1–6], где рассмотрены различные процессы, которые потенциально могут лежать в основе действия ОСТ: флуоресценция с близкорасположенных уровней, ап-конверсионная люминесценция и т. д. Показано, что ОСТ на основе вышеуказанных легированных материалов покрывают широкий диапазон температур от 77 до 1623 К [3, 6].

В настоящей работе исследована возможность применения  $\text{RE}^{3+}$ -

легированных кристаллов  $\text{LiNbO}_3$  в качестве материалов для ОСТ на основе кооперативной люминесценции, базирующейся на температурных зависимостях спектроскопических и/или кинетических характеристик, определены сенсорные характеристики кристалла  $\text{LiNbO}_3\text{-Yb}^{3+}$ .

## 2. ОСТ на основе кооперативной люминесценции

В предлагаемом ОСТ, основанном на измерении спектроскопических и/или кинетических характеристик кооперативной люминесценции, зависимость от температуры обусловлена процессами безызлучательного перераспределения энергии электронного возбуждения (БПЭВ) в примесной подсистеме. Отметим, что в связи с неоднородным распределением примесных ионов в матрице кристалла  $\text{LiNbO}_3$  (наряду с одиночными примесными центрами возможны также парные образования [7–9]) процессы БПЭВ могут эффективно протекать как при высоких, так и при относительно низких концентрациях примесных ионов, что выгодно отличает матрицу  $\text{LiNbO}_3$  от других кристаллических матриц.

Процессы БПЭВ в примесной подсистеме и их влияние на спектроскопические и кинетические свойства кристаллов  $\text{LiNbO}_3\text{-RE}^{3+}$  исследованы в работах [9–11]: определены эффективности различных механизмов БПЭВ, найдены концентрационные и температурные зависимости квантового выхода и среднего времени кооперативной люминесценции. В частности, в работе [10] найдено выражение для квантового выхода  $\eta$  при относительно высоких ( $\geq 10^{21} \text{ см}^{-3}$ )

$$\frac{\eta}{\eta_d} = \frac{2[(2x-1)e^z - 2x](\alpha x N_0 + \tau_d) + 4x\tau_d}{[(2x-1)e^z - 2x](\alpha x N_0 + 2\tau_d)} \quad (1)$$

и низких ( $\sim 5 \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$ )

$$\frac{\eta}{\eta_d} = \frac{(2x-1)e^z B_\eta - 2x}{(2x-1)e^z - 2x} \quad (2)$$

концентрациях примесных ионов. Здесь введены следующие обозначения:  $\eta_d$  – квантовый выход люминесценции одиночных центров,  $x = N_a/N_0$  ( $N_a$  и  $N_0$  – соответственно концентрации парных центров и примесных ионов),  $z = \sigma_{\text{ex}} F \tau_{\text{ex}}$  ( $\sigma_{\text{ex}}$  – поперечное сечение поглощения примесного иона на длине волны возбуждающего излучения,  $F$  – плотность потока фотонов в импульсе падающей волны,  $\tau_{\text{ex}}$  – длительность возбуждающего прямоугольного импульса),  $\alpha = \tau_a \tau_d w$  ( $\tau_a$  и  $\tau_d$  – время распада возбуждения в парном и одиночном центрах,  $w$  – скорость БПЭВ и  $B_\eta$  – независимый от температуры фактор, учитывающий «эффект обеднения» при проведении усреднения по акцепторной подсистеме [12]).

Рассматривая  $\text{LiNbO}_3\text{-RE}^{3+}$  в качестве материала ОСТ на основе кооперативной люминесценции, температурно-зависящей измеряемой величиной можно

выбрать скорость БПЭВ  $w(T)$ , квантовый выход  $\eta(T)$  и время затухания люминесценции  $\tau(T)$ .

Температурная зависимость квантового выхода определяется температурной зависимостью скорости БПЭВ в примесной подсистеме  $w(T)$ . Последняя, в свою очередь, аналитически связана с вероятностью элементарного акта БПЭВ  $w_{d \rightarrow a}$  в паре донор–акцептор.

Температурная зависимость вероятности элементарного акта  $w_{d \rightarrow a}(T)$  определяется интегралом перекрытия спектров испускания донора и поглощения акцептора  $g(\Delta)$ . В случае резонансных переходов в паре донор–акцептор, протекающих без участия фононов, имеем [13]

$$g(\Delta) = \frac{1}{\pi} \times \frac{(\Gamma_{i_d f_d} + \Gamma_{i_a f_a}) \times [(\Gamma_{i_d f_d} - \Gamma_{i_a f_a})^2 + \Delta^2]}{\Delta^4 + 2\Delta^2(\Gamma_{i_d f_d}^2 + \Gamma_{i_a f_a}^2) + (\Gamma_{i_d f_d}^2 - \Gamma_{i_a f_a}^2)^2}, \quad (3)$$

где  $\Delta = |\Delta\varepsilon_s - \Delta\varepsilon_a|$  – расстройка резонанса,  $\Gamma$  – зависящая от температуры однородная ширина спектральной линии соответствующего перехода  $i \rightarrow f$ . В частности, при точном резонансе, когда  $\Delta = 0$ , имеем  $g(0) = \pi^{-1}(\Gamma_{i_d f_d} + \Gamma_{i_a f_a})$ , а для миграции энергии возбуждения по одноименным уровням, полагая в формуле (3)  $\Gamma_{i_d f_d} \approx \Gamma_{i_a f_a} = \Gamma$ , получим

$$g_{\text{mig}}(\Delta) = \frac{1}{\pi} \frac{2\Gamma}{\Delta^2 + 4\Gamma^2}. \quad (4)$$

Для нерезонансных процессов, протекающих с поглощением и излучением одного фонона решетки, имеем  $g_-(\Delta) \sim [\exp(\hbar\Delta/kT) - 1]^{-1}$  и  $g_+(\Delta) \sim 1 + [\exp(\hbar\Delta/kT) - 1]^{-1}$  [13].

Важной характеристикой ОСТ является его чувствительность, величина которой определяется соотношением

$$S_R = \frac{1}{R} \frac{dR}{dT}, \quad (5)$$

где  $R(T)$  – зависящая от температуры измеряемая величина. Отметим, что чувствительность  $S_R$ , вообще говоря, зависит от температуры, поэтому удобно ввести среднюю чувствительность

$$\bar{S}_R = \frac{1}{\Delta T} \int_{T_1}^{T_2} S_R(T) dT = \frac{1}{\Delta T} \ln \frac{R(T_2)}{R(T_1)}, \quad (6)$$

где  $\Delta T$  – ширина рабочего диапазона температур.

Так, если измеряемой величиной является  $w_{d \rightarrow a}(T)$  – скорость БПЭВ в донор–акцепторной паре, то в случае точного резонанса чувствительность ОСТ на основе кооперативной люминесценции определится суммарной шириной линий  $\Gamma_d$  и  $\Gamma_a$ :

$$S_{w_{d \rightarrow a}}(T) = -\frac{d \ln(\Gamma_d + \Gamma_a)}{dT}, \quad (7)$$

а в случае нерезонансных процессов БПЭВ –

$$S_{w_{d \rightarrow a}}^{\mp}(T) = \left[ \frac{1 \pm 1}{2} + \frac{1}{\exp(T_0/T) - 1} \right] \times \frac{T_1}{T^2}, \quad (8)$$

где  $T_0 = \hbar\Delta/k$ . В случае выбора иных измеряемых величин (время затухания кооперативной люминесценции, квантовый выход кооперативной люминесценции и т. д.) для чувствительности конкретных кристаллических систем получаются громоздкие аналитические выражения, требующие численного расчета.

### 3. Сенсорные возможности кристалла $\text{LiNbO}_3\text{-Yb}^{3+}$ на основе кооперативной люминесценции

Возможности использования кристалла  $\text{LiNbO}_3\text{-Yb}^{3+}$  в качестве материала ОСТ на основе отношения коэффициентов поглощения, отношения интенсивностей флуоресценции и относительной интенсивности бесфононных линий рассмотрены в работах [14, 15]. Здесь приводятся результаты исследований сенсорных возможностей кристалла  $\text{LiNbO}_3\text{-Yb}^{3+}$  на основе кооперативной люминесценции, когда температурно-зависящей измеряемой величиной является квантовый выход на длине волны 1010 нм.

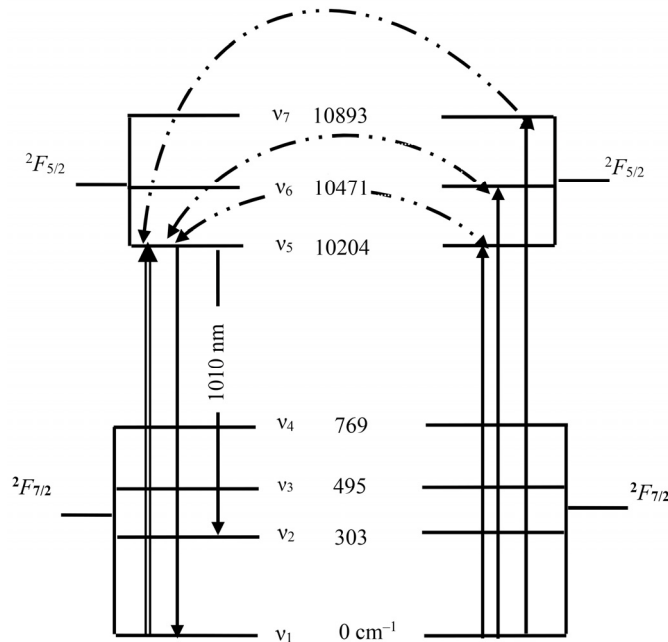


Рис.1. Схема штарковских уровней иона  $\text{Yb}^{3+}$  и каналы БПЭВ в кристалле  $\text{LiNbO}_3$ .

Как известно, энергетическая схема основной электронной конфигурации ( $4f^{13}$ ) иона  $\text{Yb}^{3+}$  содержит всего две мультиплетные группы  $^2F_{7/2}$  и  $^2F_{5/2}$ , отделенные друг от друга энергетической щелью  $\sim 10000 \text{ см}^{-1}$  (рис.1). Поэтому при исследовании спектроскопических свойств легированных ионами  $\text{Yb}^{3+}$  кристаллов необходимо учитывать штарковскую структуру примесных оптических спектров. Спектроскопические и кинетические свойства кристаллов  $\text{LiNbO}_3\text{-Yb}^{3+}$  с учетом процессов БПЭВ исследованы в работах [9, 10]. В частности, в [10] исследованы процессы БПЭВ и выявлено их влияние на спектроскопические и кинетические характеристики кристалла  $\text{LiNbO}_3\text{-Yb}^{3+}$ : рассчитаны вероятности элементарных актов и скорости БПЭВ, квантовый выход и среднее время люминесценции, определены их температурные зависимости.

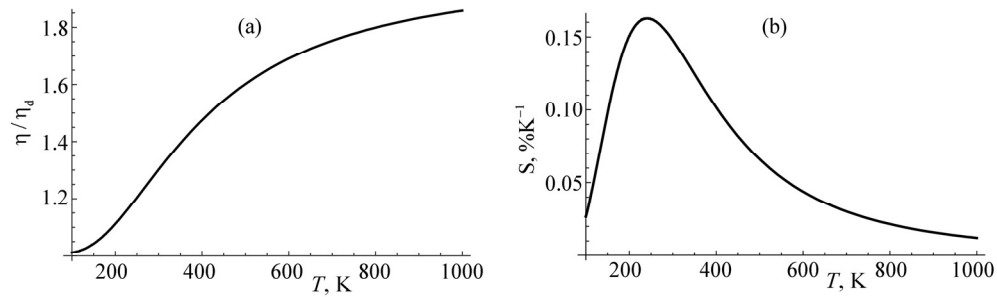


Рис.2. Температурные зависимости (а) относительного квантового выхода и (б) чувствительности ОСТ на основе кооперативной люминесценции при больших концентрациях примесного иона ( $N_{\text{Yb}} \sim 10^{21} \text{ см}^{-3}$ ) в кристалле  $\text{LiNbO}_3\text{-Yb}^{3+}$ .

Температурные зависимости относительных квантовых выходов (1) и (2) на длине волны 1010 нм при высоких и низких концентрациях ионов  $\text{Yb}^{3+}$ , а также чувствительностей ОСТ на основе кооперативной люминесценции приведены на рис.2 и 3. При этом использованы следующие численные значения параметров [9, 10, 12]:  $\tau_d = 728.2 \text{ мкс}$ ,  $\tau_a = 1450 \text{ мкс}$ ,  $Z = 2$ ,  $N_0 = 2 \times 10^{21} \text{ см}^{-3}$ ,  $N_a = 10^{20} \text{ см}^{-3}$  для высоких концентраций,  $N_0 = 1.6 \times 10^{20} \text{ см}^{-3}$ ,  $N_a = 2 \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$ ,  $B_\eta = 1.02$  для низких концентраций. Видно, что в случае высоких концентраций примеси в области температур от 100 до 1000 К квантовый выход увеличивается вдвое, в то же время относительно большие значения чувствительности лежат в области от 200 до 500 К, которую можно рассматривать в качестве рабочей области (рис.2). Вместе с этим в диапазоне температур 200–600 К зависимость относительного квантового выхода с хорошей точностью является линейной. Таким образом, диапазон температур 200–500 К можно рассматривать в качестве рабочей области ОСТ. При этом средняя чувствительность оказывается равной

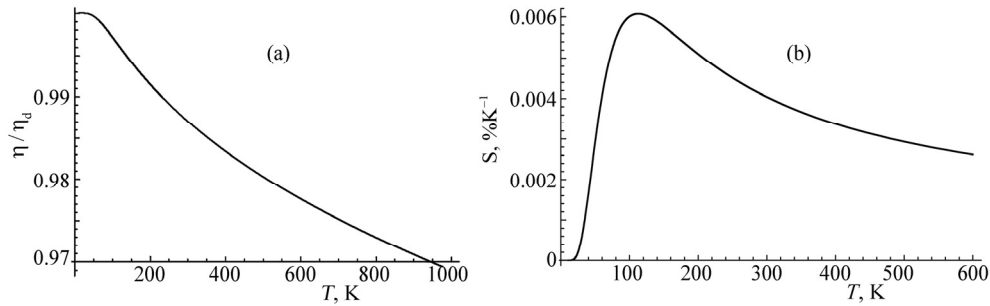


Рис.3. Температурные зависимости (а) относительного квантового выхода и (б) чувствительности ОТС на основе кооперативной люминесценции при малых концентрациях примесного иона ( $N_{Yb} \sim 10^{19} \text{ см}^{-3}$ ) в кристалле  $\text{LiNbO}_3\text{-Yb}^{3+}$ .

$0.12\%K^{-1}$ . Отметим, что полученное значение на порядок превосходит чувствительность ОСТ на основе кооперативной люминесценции в кристалле  $\text{YAG-Yb}^{3+}\text{-Nd}^{3+}$  ( $0.02\%K^{-1}$ ) и сравнима с чувствительностью ОСТ, действующего на основе измерения времени затухания люминесценции в кристалле  $\text{YbAG}$  ( $0.15\%K^{-1}$ ) [16]. В случае низких концентраций примесных ионов квантовый выход на длине волны 1010 нм слабо зависит от температуры (рис.3а), что приводит к малой величине средней чувствительности  $0.004\%K^{-1}$ .

#### 4. Заключение

Кристаллы  $\text{LiNbO}_3\text{-Yb}^{3+}$  могут быть использованы в качестве материалов ОСТ на основе кооперативной люминесценции. Полученные результаты показывают, что кристаллы  $\text{LiNbO}_3\text{-Yb}^{3+}$  при концентрациях примесных ионов  $\sim 10^{21} \text{ см}^{-3}$  могут служить эффективным материалом для ОСТ на основе кооперативной люминесценции на длине волны 1010 нм в области температур от 200 до 500 К со средней чувствительностью  $0.12\%K^{-1}$ .

#### ЛИТЕРАТУРА

1. V.K. Rai. Appl. Phys. B, **88**, 297 (2007).
2. V.K. Rai, D.K. Rai, S.B. Rai. Sensor Actuator A, **128**, 14 (2006).
3. A.S. Camargo, J.F. Possatto, L.A. Nunes, E.R. Botero, E.R.M. Andreetta, D. Garcia, J.A. Eiras. Solid State Commun., **137**, 1 (2006).
4. L. Feng, B. Lai, J. Wang, G. Dua, Q. Su. J. Lumin., **130**, 2418 (2010).
5. C. Li, B. Dong, Sh. Li, Ch. Song. Chem. Phys. Lett., **443**, 426 (2007).
6. Z.Y. Zhang, T. Sun, K.T.V. Grattan, A.W. Palmer. Sensor Actuator A, **71**, 183 (1998).
7. E. Montoya, L.E. Bausa', B. Schaudel, P. Goldner. J. Chem. Phys., **114**, 3200 (2001).
8. G. Malovichko, V. Bratus, V. Grachev, E. Kokanyan. Physica Status Solidi (b), **246**, 215 (2009).
9. G.G. Demirkhanyan, K.B. Kostanyan. Phys. Rev. B, **77**, 094305 (2008).

10. **А.Г. Демирханян, Г.Г. Демирханян, Р.Б. Костанян.** Известия НАН Армении, Физика, **45**, 330 (2010).
11. **M. Stoffel, H. Rinnert, E. Kokanyan, G. Demirkhanyan, H. Demirkhanyan, M. Aillerie.** Opt. Materials, **57**, 79 (2016).
12. **В.М. Агранович, М.Д. Галанин.** Перенос энергии электронного возбуждения в конденсированных средах. Москва, Наука, 1978.
13. **Г.Г. Демирханян, Э.П. Коканян, М. Алиери, Г. Риннерт.** Докл. НАН Армении, **111**, 265 (2011).
14. **А.Г. Демирханян.** Известия НАН Армении, Физика, **46**, 425 (2011).
15. **H.G. Demirkhanyan, G.G. Demirkhanyan, E.P. Kokanyan, R.B. Kostanyan, M. Aillerie.** Proc. SPIE, **8414**, 84140Q (2011).
16. **J.L. Kennedy.** Investigations of Fiber Optic Temperature Sensors Based on Yb:Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>. Theses and Dissertations. University of South Florida, USA, 2006.

LiNbO<sub>3</sub>-Yb<sup>3+</sup> ԲՅՈՒՐԵՂԸ ՈՐՊԵՍ ՋԵՐՄԱՍՏԻՃԱՆԻ  
ՕՊՏԻԿԱԿԱՆ ՄԵՆՍՈՐԻ ՀԱՄԱՐ ՆՅՈՒԹ

Հ.Գ. ԴԵՄԻՐԽԱՆՅԱՆ, Գ.Գ. ԴԵՄԻՐԽԱՆՅԱՆ, Է.Պ. ԿՈԿԱՆՅԱՆ

Առաջարկված է հազվագյուտ հողի խմբի տարրերով լեզիրված LiNbO<sub>3</sub> բյուրեղում կոոպերատիվ լյումինեսցենցիայի հենքի վրա գործող ջերմաստիճանի օպտիկական սենսորների աշխատանքի եղանակ: Որպես ջերմաստիճանային կախում ունեցող չափվող մեծություն դիտարկված է լյումինեսցենցիայի քվանտային էլքը՝ հաշվի առնելով խառնուրդային ենթահամակարգում էլեկտրոնային գրգռման էներգիայի ոչ ճառագայթային վերաբաշխումը: Ցույց է տրված, որ LiNbO<sub>3</sub>-Yb<sup>3+</sup> բյուրեղները կարող են օգտագործվել որպես հենքային նյութ՝ 0.12%K<sup>-1</sup> միջին զգայունությամբ՝ ջերմաստիճանների 200–500 Կ տիրույթում գործող ջերմաստիճանի օպտիկական սենսորների համար:

LiNbO<sub>3</sub>-Yb<sup>3+</sup> CRYSTAL AS MATERIAL  
FOR OPTICAL TEMPERATURE SENSOR

H.G. DEMIRKHANYAN, G.G. DEMIRKHANYAN, E.P. KOKANYAN

The method of optical temperature sensing based on cooperative luminescence in LiNbO<sub>3</sub> crystals doped by rare earths ions is proposed. As a temperature-dependent measurable characteristic, the quantum yield of luminescence is considered taking into account the processes of nonradiative redistribution of the electron excitation energy in the impurity subsystem. It is shown that LiNbO<sub>3</sub>-Yb<sup>3+</sup> crystals can be used as material for optical temperature sensors in the temperature range of 200–500 K with average sensitivity of 0.12%K<sup>-1</sup>.