

**ЭЛЕКТРОЭНЕРGETИКА, ЭЛЕКТРОНИКА, НАНОТЕХНОЛОГИИ**

УДК 544.2:[546.273:543.4]

**Костюков Сергей Владимирович****ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ИОНОВ ТУЛИЯ  
НА ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЮ ТВЕРДОГО РАСТВОРА  
 $Y_{0,84}Yb_{0,15}Er_{0,01}Al_3(BO_3)_4$  В ОБЛАСТИ 1500 НМ**

*Установлены зависимости изменения интенсивности ИК-люминесценции полидисперсных твердых растворов  $Y_{0,84-x}Yb_{0,15}Er_{0,01}Tm_xAl_3(BO_3)_4$  в области 1500 нм от концентрации ионов тулия. Предложены механизмы передачи энергии между ионами эрбия и тулия.*

*Ключевые слова: люминесценция, редкоземельные элементы,  $YAl_3(BO_3)_4$ , эрбий, тулий, иттербий.*

**Kostyukov Sergey V.****RESEARCH OF THE INFLUENCE OF IMPURITY THULIUM  
ON THE LUMINESCENCE OF SOLID SOLUTION  $Y_{0,84}Yb_{0,15}Er_{0,01}Al_3(BO_3)_4$   
IN THE FIELD OF 1500 NM**

*Has established the dependence of the intensity of IR-luminescence of polydisperse solid solutions  $Y_{0,84-x}Yb_{0,15}Er_{0,01}Tm_xAl_3(BO_3)_4$  on the ion concentration of thulium in the field of 1500 nm. Has offered the mechanisms of energy transfer between the erbium ions and thulium ions.*

*Key words: luminescence, rare earth elements,  $YAl_3(BO_3)_4$ , erbium, thulium, ytterbium.*

Люминесцентные материалы находят широкое применение в различных областях техники и технологии. Они используются в качестве активных элементов лазеров (монокристаллы, стекла, керамики), разнообразных маркеров, меток для контроля технологических процессов (порошковые люминофоры). Это накладывает определенные ограничения на выбор основы такого рода материала. Алюмобораты редкоземельных элементов обладают высокой химической и радиационной стойкостью, хорошими механическими, тепловыми и оптическими свойствами [1–3]. Это определяет значительный интерес к ним в качестве люминесцентных материалов. Так, много работ посвящено ИК-люминесценции алюмобората иттрия, активированного ионами иттербия и эрбия [4, 5], но до настоящего времени практически не исследовалось влияние примесей редкоземельных элементов на ИК-люминесценцию твердых растворов  $Y_{0,85-x}Yb_{0,15}Er_xAl_3(BO_3)_4$ . Целью настоящей работы является изучение влияния примеси ионов тулия на люминесценцию полидисперсного твердого раствора  $Y_{0,84}Yb_{0,15}Er_{0,01}Al_3(BO_3)_4$  в области 1500 нм при возбуждении излучением с длиной волны в интервале 940–980 нм.

Объектом исследования являлась концентрационная серия образцов  $Y_{0,84-x}Yb_{0,15}Er_{0,01}Tm_xAl_3(BO_3)_4$  ( $0 \leq x \leq 0,05$ ), синтезированных по методике, описанной в работе [6]. Исходными материалами для приготовления образцов являлись оксиды иттрия, иттербия, эрбия и тулия с концентрацией основного вещества 99,995–99,999 %, оксид алюминия (ос. ч.) и борная кислота (ос. ч.).

Фазовый состав образцов контролировали при помощи РФА (дифрактометр Д-501 фирма «Siemens», Cu K $\alpha$ -излучение Ni-фильтр).

Спектры излучения записывали с применением монохроматора МДР-204, в диапазоне 800–2000 нм. Регистрацию осуществляли фотоприемным устройством ФПУ-ФС (PbS). Возбуждение люминесценции проводили излучением полупроводникового лазера Л-940/50/30 с выходной мощностью 50 мВт и длиной волны излучения 942 нм, в слое порошка на металлической подложке без связующего (геометрия 0–45°). Погрешность измерения интенсивности составляла 10 %.

Люминесцентно-кинетические свойства твердых растворов алюмобората иттрия, активированного ионами иттербия и эрбия подробно рассмотрены в работах [4, 5]. Для данного люминесцентного материала является характерной ИК-люминесценция в области 960–1100 нм и 1440–1680 нм при возбуждении излучением в интервале длин волн 940–980 нм. Первый спектральный диапазон представлен двумя широкими неэлементарными полосами ИК-люминесценции

с максимумами около 991 нм и 1042 нм. Излучение в данной области спектра является результатом оптических переходов между штарковскими компонентами основного ( ${}^2F_{7/2}$ ) и возбужденного ( ${}^2F_{5/2}$ ) уровней иона  $Yb^{3+}$  [4–6]. Второй интервал длин волн представлен широкой полосой люминесценции с максимумом около 1538 нм. Данная полоса ИК-люминесценции обусловлена оптическими переходами между штарковскими компонентами основного ( ${}^4I_{15/2}$ ) и возбужденного ( ${}^4I_{13/2}$ ) уровней иона  $Er^{3+}$  [4, 5].

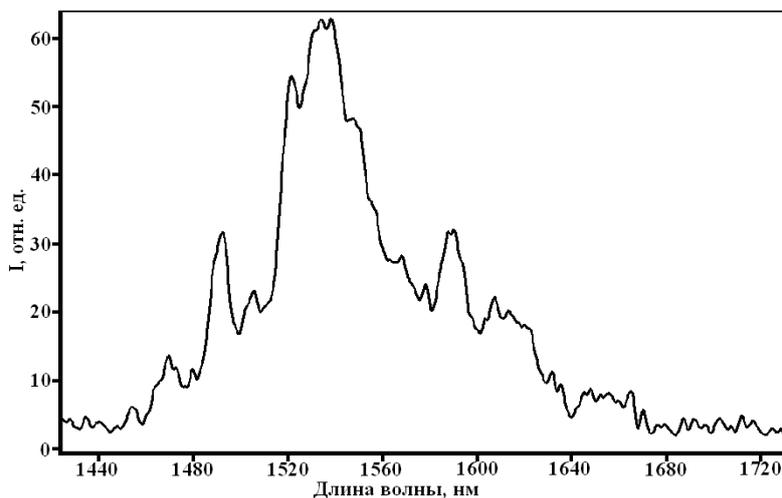


Рис. 1. Спектр стоксовой ИК-люминесценции твердых растворов  $Y_{0,84-x}Yb_{0,15}Er_{0,01}Tm_xAl_3(BO_3)_4$  в области 1500 нм при возбуждении излучением с длиной волны в диапазоне 940–980 нм

Как известно, примеси редкоземельных элементов могут оказывать значительное влияние на спектральные характеристики люминофоров. Для выявления воздействия примеси ионов тулия на ИК-люминесценцию полидисперсных твердых растворов алюмобората иттрия, активированного ионами иттербия и эрбия, была синтезирована и исследована концентрационная серия  $Y_{0,84-x}Yb_{0,15}Er_{0,01}Tm_xAl_3(BO_3)_4$  ( $0 \leq x \leq 0,05$ ). Для данных образцов проводился рентгено-фазовый анализ. На рентгенограммах наблюдались четкие дифракционные максимумы, характерные для алюмоборатов редкоземельных элементов, кристаллизующихся в ромбоэдрической структуре с точечной симметрией  $D_3$  и пространственной группы  $R32$  [1, 2, 7]. Побочных фаз обнаружено не было. Средний размер частиц в образцах составлял 20 мкм.

На спектрах стоксовой ИК-люминесценции, исследуемой концентрационной серии, наблюдалась ИК-люминесценция в области 960–1100 нм и 1440–1680 нм. Максимумы полос излучения находились на следующих длинах волн: 991 нм, 1042 нм и 1538 нм. Полученные спектры полностью соответствуют спектрам ИК-люминесценции твердых растворов  $Y_{0,85-x}Yb_{0,15}Er_xAl_3(BO_3)_4$  при возбуждении излучением с длиной волны в интервале 940–980 нм, приведенным в работах [4, 5]. Других ИК-полос, которые были бы характерны для ионов тулия, на спектрах ИК-люминесценции исследуемой концентрационной серии обнаружено не было.

Поскольку во многих публикациях целью синтеза твердых растворов  $Y_{0,85-x}Yb_{0,15}Er_xAl_3(BO_3)_4$  является получение ИК-люминесценции в области 1500 нм, то в данной работе ограничимся рассмотрением воздействия примеси ионов тулия только на ИК-люминесценцию в указанной области спектра [4, 5].

В результате анализа спектров ИК-люминесценции  $Y_{0,84-x}Yb_{0,15}Er_{0,01}Tm_xAl_3(BO_3)_4$ , установлено, что с увеличением концентрации ионов тулия наблюдается значительное снижение интенсивности в области 1500 нм без изменения структуры полос спектра. Этот факт может свидетельствовать в пользу того, что передача энергии возбуждения от ионов  $Er^{3+}$  к ионам  $Tm^{3+}$  происходит безызлучательно по донорно-акцепторному механизму.

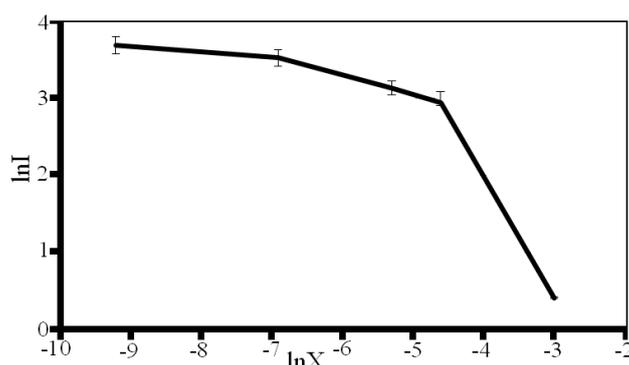


Рис. 2. Логарифмическая зависимость интенсивности стоксовой ИК-люминесценции твердых растворов  $Y_{0,84-x}Yb_{0,15}Er_{0,01}Tm_xAl_3(BO_3)_4$  в области 1500 нм от концентрации ионов тулия при возбуждении излучением с длиной волны в диапазоне 940–980 нм

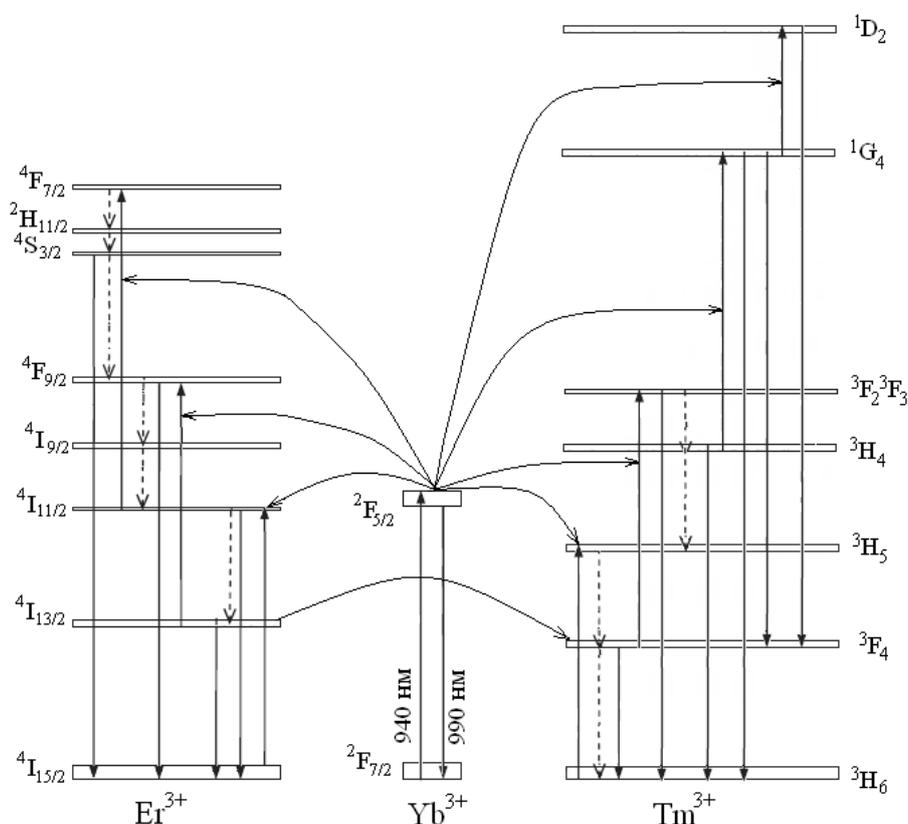


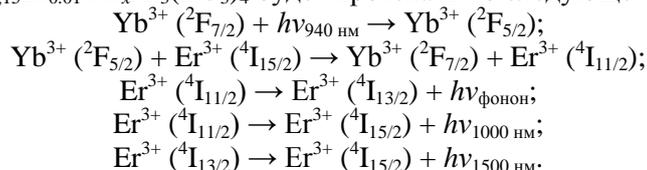
Рис. 3. Схема энергетических уровней и оптических переходов в ионах  $Yb^{3+}$ ,  $Er^{3+}$  и  $Tm^{3+}$

Логарифмическая зависимость интенсивностей стоксовой ИК-люминесценции полидисперсных твердых растворов  $Y_{0,84-x}Yb_{0,15}Er_{0,01}Tm_xAl_3(BO_3)_4$  ( $0 \leq x \leq 0,05$ ) в области 1500 нм при возбуждении лазерным излучением с длиной волны в интервале 940–980 нм от концентрации ионов тулия представлена на рисунке 2. Она является нелинейной и убывает на всей протяженности оси логарифма концентраций. Уже при концентрации ионов  $Tm^{3+}$  равной 0,05 атомных долей интенсивность ИК-люминесценции в области 1500 нм составляет порядка 1 % от интенсивности образцов без примеси тулия. Это может свидетельствовать о высокой эффективности передачи энергии возбуждения от ионов донора ( $Er^{3+}$ ) к ионам акцептора ( $Tm^{3+}$ ). Согласно данным приведенным в работах [2, 4, 8] энергии штарковских компонентов возбужденных  $4I_{13/2}$ -уровня иона эрбия и  $3F_4$ -уровня иона тулия в матрице алюмобората иттрия находятся в интервалах  $6529-6743 \text{ см}^{-1}$  и  $5400-6000 \text{ см}^{-1}$  соответственно. На основании этого можно сделать вывод, что передача энергии возбуждения от ионов  $Er^{3+}$  к ионам  $Tm^{3+}$  не является резонансной. Тем не менее она очень эффек-

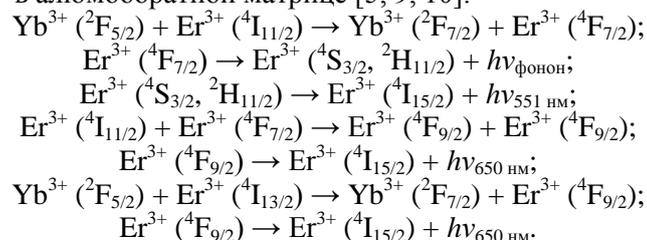
тивна, поскольку энергетический зазор между указанными уровнями ионов эрбия и тулия достаточно мал (немного больше  $500 \text{ см}^{-1}$ ).

Данный процесс может быть описан схемой, приведенной на рисунке 3. Она выведена аналитически в результате анализа данных, представленных в работах [2, 5, 9–12]. Поскольку ионы иттербия способны передавать энергию возбуждения ионам эрбия и тулия независимо друг от друга, то необходимо рассматривать по отдельности механизмы передачи энергии в парах ионов  $\text{Yb}^{3+} - \text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+} - \text{Tm}^{3+}$  и  $\text{Er}^{3+} - \text{Tm}^{3+}$ .

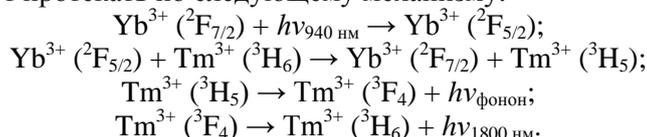
Согласно схеме, представленной на рисунке 3, заселение возбужденных уровней ионов эрбия в паре ионов  $\text{Yb}^{3+} - \text{Er}^{3+}$  при возбуждении лазерным излучением с длиной волны 940–980 нм в твердых растворах  $\text{Y}_{0,84-x}\text{Yb}_{0,15}\text{Er}_{0,01}\text{Tm}_x\text{Al}_3(\text{BO}_3)_4$  будет протекать по следующему механизму:



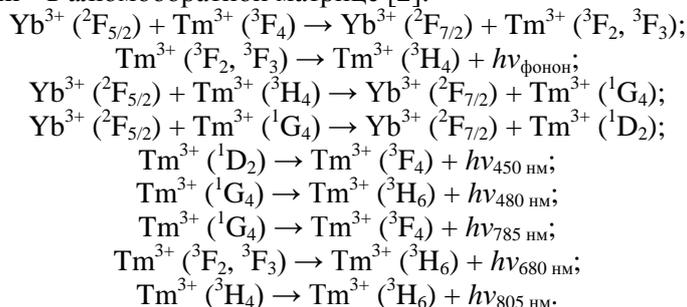
Благодаря процессам ап-конверсии могут быть заселены также верхние возбужденные энергетические уровни иона эрбия. В результате чего у полидисперсных твердых растворов  $\text{Y}_{0,84-x}\text{Yb}_{0,15}\text{Er}_{0,01}\text{Tm}_x\text{Al}_3(\text{BO}_3)_4$  может наблюдаться люминесценция в видимой области спектра, характерная для ионов  $\text{Er}^{3+}$  в алюмооборатной матрице [5, 9, 10]:



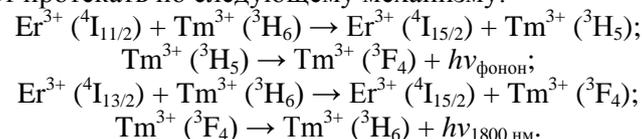
Заселение возбужденных уровней ионов тулия в паре ионов  $\text{Yb}^{3+} - \text{Tm}^{3+}$  при возбуждении лазерным излучением с длиной волны 940–980 нм в твердых растворах  $\text{Y}_{0,84-x}\text{Yb}_{0,15}\text{Er}_{0,01}\text{Tm}_x\text{Al}_3(\text{BO}_3)_4$  согласно рисунку 3 будет протекать по следующему механизму:



Благодаря процессам ап-конверсии могут быть заселены также верхние возбужденные энергетические уровни иона тулия. В результате чего у полидисперсных твердых растворов  $\text{Y}_{0,84-x}\text{Yb}_{0,15}\text{Er}_{0,01}\text{Tm}_x\text{Al}_3(\text{BO}_3)_4$  может наблюдаться люминесценция в видимой области спектра, характерная для ионов  $\text{Tm}^{3+}$  в алюмооборатной матрице [2]:



Заселение возбужденных уровней ионов  $\text{Tm}^{3+}$  в паре ионов  $\text{Er}^{3+} - \text{Tm}^{3+}$  при возбуждении лазерным излучением с длиной волны 940–980 нм в твердых растворах  $\text{Y}_{0,84-x}\text{Yb}_{0,15}\text{Er}_{0,01}\text{Tm}_x\text{Al}_3(\text{BO}_3)_4$  согласно рисунку 3 будет протекать по следующему механизму:



Данные уравнения описывают наиболее значимые каналы передачи энергии возбуждения от ионов эрбия к ионам тулия, но они не равновероятны. Энергетический зазор между взаимодействующими уровнями указанных ионов для одного канала передачи энергии составляет порядка  $500 \text{ см}^{-1}$ , а для другого –  $1900 \text{ см}^{-1}$  [2, 4, 8]. Это позволяет говорить о том, что более вероятным каналом передачи энергии возбуждения от ионов эрбия к ионам тулия можно считать следующий –  ${}^4I_{13/2}(\text{Er}^{3+}) \rightarrow {}^3F_4(\text{Tm}^{3+})$ . Он и был описан выше в качестве основного.

На основании анализа схемы, приведенной на рисунке 3, можно сделать вывод, что полидисперсные твердые растворы  $Y_{0,84-x}Yb_{0,15}Er_{0,01}Tm_xAl_3(BO_3)_4$  должны обладать люминесценцией в видимой и инфракрасной области спектра, характерной для ионов иттербия, эрбия и тулия при возбуждении лазерным излучением в диапазоне длин волн 940–980 нм. Но, как уже отмечалось выше, на полученных нами спектрах, ИК-люминесценция наблюдается только в двух волновых диапазонах. Данный факт может быть объяснен несколькими причинами. Во-первых, из-за высокой вероятности безызлучательных переходов в исследуемой системе низка эффективность оптических переходов и процессов ап-конверсии в ионах тулия и эрбия. Это может быть обусловлено тем, что матрица исследуемого люминофора имеет большую по величине максимальную энергию фонона решетки. По данным работы [13], для алюмобората иттрия этот параметр составляет порядка  $1400 \text{ см}^{-1}$ . Во-вторых, время жизни возбужденного  ${}^4I_{11/2}$ -уровня иона  $Er^{3+}$  в матрице алюмобората иттрия очень мало и составляет, по сведениям автора работы [4], всего 80 нс. Это приводит к тому, что вероятность безызлучательных переходов с данного уровня иона эрбия значительно выше вероятности оптических переходов. В третьих, энергетический зазор между уровнями  ${}^3F_4$  и  ${}^3H_6$  иона  $Tm^{3+}$  составляет порядка 3–4 энергий фонона матрицы алюмобората иттрия. Этого достаточно для того, чтобы релаксация энергии с уровня  ${}^3F_4$  иона тулия происходила практически безызлучательно [2].

По этим же причинам при описании механизма заселения возбужденных уровней ионов тулия в паре ионов  $Er^{3+} - Tm^{3+}$  мы не рассматривали возможность передачи энергии между ионами эрбия и тулия с помощью верхних возбужденных уровней (уровни с энергией больше  $10000 \text{ см}^{-1}$ ). Хотя известно, что, например, для кварцевых волокон, активированных ионами эрбия и тулия, характерна передача энергии между ионами активаторов также по каналу  ${}^4I_{9/2}(\text{Er}^{3+}) \rightarrow {}^3H_4(\text{Tm}^{3+})$  [12].

Вместе с тем необходимо отметить, что тушение ИК-люминесценции полидисперсных твердых растворов  $Y_{0,84-x}Yb_{0,15}Er_{0,01}Tm_xAl_3(BO_3)_4$  в области 1500 нм с увеличением концентрации ионов тулия может быть результатом не только взаимодействия между ионами  $Er^{3+}$  и  $Tm^{3+}$ . Это может происходить также за счет того, что часть энергии возбуждения с  ${}^2F_{5/2}$ -уровня иона иттербия передается ионам тулия напрямую. Эффективность данного процесса невелика, поскольку передача энергии между ионами иттербия и тулия не является резонансной [2] в отличие от передачи энергии с иттербия на эрбий [4].

Таким образом, в результате проведенного исследования установлено, что примесь ионов тулия оказывают негативное влияние (являются тушителем) на ИК-люминесценцию полидисперсного твердого раствора  $Y_{0,84}Yb_{0,15}Er_{0,01}Al_3(BO_3)_4$  в области 1500 нм при возбуждении лазерным излучением в интервале длин волн 940–980 нм. При концентрации ионов  $Tm^{3+}$ , равной 0,05 атомных долей, интенсивность ИК-люминесценции в указанной области падает практически до нуля.

#### Литература

1.  $YAl_3(BO_3)_4$ : a novel NLO crystal for frequency conversion to UV wavelengths / D. Rytz, A. Gross, S. Vernay, V. Wesemann // Proc. of SPIE. 2008. Vol. 6998. P. 1–12.
2.  $YAl_3(BO_3)_4:Yb\&Tm$  a nonlinear crystal: Up- and down-conversion phenomena and excited state relaxations / G. Dominiak-Dzik, W. Ryba-Romanowski, R. Lisiecki, I. Földvári, E. Beregi // Optical Materials. Vol. 31. I. 6. 2009. P. 989–994.
3. Неэквивалентные центры  $Yb^{3+}$  в одноцентровых лазерных кристаллах  $Y_{1-x}Yb_xAl_3(BO_3)_4$  / К. Н. Болдырев, М. Н. Попова, Л. Н. Безматерных, М. Бетгинелли // Квантовая электроника. 2011. Т. 41. № 2. С. 120–124.
4. Толстик Н. А. Спектроскопические и генерационные свойства активных лазерных сред диапазона 1,5–1,6 мкм на основе эрбийсодержащих кристаллов: автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук: 01.04.05 / Толстик Николай Анатольевич. Минск, 2010. 26 с.
5. Костюков С. В., Воробьев В. А. Изучение люминесцентных свойств  $Y_{0,85-x}Yb_{0,15}Er_xAl_3(BO_3)_4$  // Вестник СКФУ. 2013. № 2(35). С. 109–113.
6. Костюков С. В., Манаширов О. Я., Воробьев В. А. Изучение люминесцентных свойств  $Y_{1-x}Yb_xAl_3(BO_3)_4$  // Вестник СевКав ГТУ. 2012. № 4 (33). С. 15–18.

7. Болдырев К. Н. Спектроскопическое исследование редкоземельных алюминиевых и хромовых боратов со структурой хантита: автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук: 01.04.05 / Болдырев Кирилл Николаевич. Троицк, 2011. 28 с.
8. Соколов А. Э. Магнитный круговой дихроизм и оптическая спектроскопия иона  $Tm^{3+}$  в монокристалле  $TmAl_3(BO_3)_4$ : автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук: 01.04.11 / Соколов Алексей Эдуардович. Красноярск, 2010. 23 с.
9. Energy transfer from  $Er^{3+}$  to  $Tm^{3+}$  and  $Ho^{3+}$  ions in crystals / L. F. Johnson, L. G. Van Uitern, J. J. Rubin, R. A. Thomas // Physical Review. 1964. Vol. 133. № 2A. P. 494–498.
10. Enhanced white light emission in  $Er/Tm/Yb/Li$  codoped  $Y_2O_3$  nanocrystals / Y. Bai, Y. Wang, G. Peng, W. Zhang, Y. Wang, K. Yang, X. Zhang, Y. Song // Optics Communications. 2009. Vol. 282. P. 1922–1924.
11. Синтез и исследование ИК-люминесценции твердых растворов  $(Y_{1-x}Yb_x)_2O_3$  при лазерном возбуждении / О. Я. Манаширов, В. А. Воробьев, Б. М. Синельников, Е. М. Зверева // Вестник СевКав ГТУ. 2011. № 8. С. 14–24.
12. Broadband amplified spontaneous emission from an  $Er^{3+}$ - $Tm^{3+}$ -codoped silica fiber / H. Jeong, K. Oh, S. R. Han, T. F. Morse // Optics letters. 2003. Vol. 28. № 3. P. 161–163.
13.  $ND^{3+} \rightarrow YB^{3+}$  ENERGY TRANSFER IN THE  $YAl_3(BO_3)_4$  NONLINEAR LASER CRYSTAL / D. JAQUE, M. O. RAMIREZ, L. E. BAUSA, J. G. SOLE, E. CAVALLI, A. SPHEGHINI, M. BETINELLI // PHYS. REV. B. 2003. VOL. 68.

УДК 544.03:546.65

Поздняков Егор Игоревич

## СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ СВОЙСТВ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $(Y_{1-x-y-z}Yb_xEr_yHo_z)_3Al_5O_{12}$ ПРИ ЛАЗЕРНОМ ВОЗБУЖДЕНИИ

*Синтезированы твердые растворы состава  $(Y_{1-x-y-z}Yb_xEr_yHo_z)_3Al_5O_{12}$ , изучены их люминесцентные характеристики, установлены зависимости интенсивности стоксовой ИК-люминесценции в диапазонах 0,96–1,1 мкм и 1,44–1,68 мкм, 1,83–2,15 мкм, от концентрации ионов,  $Yb^{3+}$ ,  $Er^{3+}$ ,  $Ho^{3+}$ , при возбуждении лазерным излучением с длиной волны 0,94 мкм. Проведен анализ полученных зависимостей и определен оптимальный состав люминофора  $(Y_{0,85-x}Yb_{0,1}Er_{0,05}Ho_x)_3Al_5O_{12}$ , обеспечивающий максимальную эффективность преобразования энергии из ближней ИК-области в область 2100 нм.*

*Ключевые слова: редкоземельные элементы, люминесценция,  $Y_3Al_5O_{12}$ , эрбий, гольмий, иттербий.*

Pozdnyakov Egor I.

### THE SYNTHESIS AND STUDY OF THE LUMINESCENCE PROPERTIES OF SOLID SOLUTIONS $(Y_{1-x-y-z}Yb_xEr_yHo_z)_3Al_5O_{12}$ WITH LASER EXCITATION

*Synthesized solid solutions of  $(Y_{1-x-y-z}Yb_xEr_yHo_z)_3Al_5O_{12}$ , studied their luminescence characteristics, the dependence of the intensity of the Stokes IR luminescence band 0,96–1.1 microns and 144–1.68 microns, 1,83–2,15 microns, the concentration of ions,  $Yb^{3+}$ ,  $Er^{3+}$ ,  $Ho^{3+}$ , when excited by laser radiation with a wavelength of 0,94 microns. The analysis of the obtained relationships and determined the optimal composition of the phosphor  $(Y_{0,85-x}Yb_{0,1}Er_{0,05}Ho_x)_3Al_5O_{12}$ , for maximum energy conversion efficiency from the near-infrared region at 2100 nm.*

*Key words: rare earth elements, luminescence,  $Y_3Al_5O_{12}$ , erbium, holmium, ytterbium.*

На современном этапе развития науки и техники остро стоит вопрос поиска материалов, способных эффективно преобразовывать энергию из ближнего ИК-диапазона в диапазон более 2 мкм. Полидисперсные люминофоры на основе алюминатов РЗЭ со структурой граната давно известны как материалы, обладающие большим набором положительных качеств, таких как: высокая температурная, радиационная и химическая стойкость, также они положительно проявляют себя при высоких плотностях накачки или возбуждения, обладают отличными механическими и оптическими свойствами. Однако до настоящего времени порошковые люминофоры на основе соединений со структурой граната не изучались применительно к преобразованию энергии из ближнего ИК-диапазона в диапазон  $> 2000$  нм. Поэтому исследования, направленные на поиск редкоземельных активаторов для алюмоиттриевого граната и их сочетаний, способных к преобразованию энергии в требуемых спектральных диапазонах является важной и актуальной задачей.