

ЭЛЕКТРОЭНЕРГЕТИКА, ЭЛЕКТРОНИКА, НАНОТЕХНОЛОГИИ

УДК 544.2:(546.273:543.4)

Костюков Сергей Владимирович, Воробьев Виктор Андреевич

ИЗУЧЕНИЕ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ СВОЙСТВ $Y_{0.85-x}Yb_{0.15}Er_xAl_3(BO_3)_4$

В статье установлена зависимость изменения интенсивности стоковой ИК-люминесценции полидисперсных твердых растворов $Y_{0.85-x}Yb_{0.15}Er_xAl_3(BO_3)_4$ в области 800–2000 нм при лазерном возбуждении 940–980 нм от состава. Определен оптимальный состав люминофора $Y_{0.85-x}Yb_{0.15}Er_xAl_3(BO_3)_4$.

Ключевые слова: люминесценция, редкоземельные элементы, $YAl_3(BO_3)_4$.

Kostyukov Sergey Vladimirovich, Vorobyev Viktor Andreevich

THE STUDY OF THE LUMINESCENCE PROPERTIES OF $Y_{0.85-x}Yb_{0.15}Er_xAl_3(BO_3)_4$

Has established the dependence of the intensity of Stokes IR-luminescence of polydisperse solid solutions $Y_{0.85-x}Yb_{0.15}Er_xAl_3(BO_3)_4$ at 800–2000 nm under laser excitation 940–980 nm from the composition. Has identified optimal composition of the phosphor $Y_{0.85-x}Yb_{0.15}Er_xAl_3(BO_3)_4$.

Key words: luminescence, rare earth elements, $YAl_3(BO_3)_4$.

Бораты – это широкий класс неорганических материалов, как природных, так и синтетических. В качестве перспективных люминофоров из этого класса можно выделить редкоземельные алюмобораты с общей формулой $RAI_3(BO_3)_4$ ($R = Y, La - Lu$). Представители этого класса значительно исследованы и широко применяются в виде монокристаллических люминесцентных материалов (1 – 11), но до настоящего времени практически не изучались в качестве порошковых люминофоров. Целью настоящей работы является изучение люминесцентных свойств полидисперсных твердых растворов $Y_{0.85-x}Yb_{0.15}Er_xAl_3(BO_3)_4$ при возбуждении лазерным излучением с длиной волны 940–980 нм от концентрации ионов эрбия Er^{3+} .

Объектом исследования являлась концентрационная серия образцов $Y_{0.85-x}Yb_{0.15}Er_xAl_3(BO_3)_4$ ($0 \leq x \leq 1$), синтезированных по методике, описанной в работе (12). Исходными материалами для приготовления образцов являлись оксиды иттрия, иттербия и эрбия с концентрацией основного вещества 99,999 %, оксид алюминия (ос.ч.) и борная кислота (ос.ч.).

Фазовый состав образцов данной серии 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 %.

Был проведен рентгенофазовый анализ всех образцов концентрационной серии $Y_{0.85-x}Yb_{0.15}Er_xAl_3(BO_3)_4$ ($0 \leq x \leq 1$). На рентгенограммах наблюдались четкие дифракционные максимумы, характерные для алюмоборатов редкоземельных элементов, кристаллизующихся в ромбоэдрической структуре с точечной симметрией D_3 и пространственной группы $R32$. Побочных фаз обнаружено не было. Средний размер частиц в образцах $Y_{0.85-x}Yb_{0.15}Er_xAl_3(BO_3)_4$ составлял 20 мкм.

Для образцов исследуемой концентрационной серии были сняты спектры стационарной ИК-люминесценции при возбуждении лазером с длиной волны 942 нм. В результате их анализа установлено, что излучение $Y_{0.85-x}Yb_{0.15}Er_xAl_3(BO_3)_4$ наблюдается в двух спектральных областях: 960–1100 нм и 1440 – 1680 нм. Первый интервал длин волн представлен двумя широкими элементарными полосами ИК-люминесценции с максимумами около 991 нм и 1042 нм (рис. 1). 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+} . Полученный спектр ИК-люминесценции в области 960–1100 нм является характерным для алюмобората иттрия, активированного ионами иттербия, подробно рассмотренного в работе (12).

Второй интервал длин волн представлен широкой полосой люминесценции с максимумом около 1538 нм (рис. 2). В соответствии с известными литературными сведениями (1–11, 13), наблюдаемая поло-

са люминесценции в данной области спектра обусловлена оптическими переходами между штарковскими компонентами основного ($^4I_{15/2}$) и возбужденного ($^4I_{13/2}$) уровней иона Er^{3+} .

Сопоставительный анализ спектров ИК-люминесценции твердых растворов $Y_{0.85-x}Yb_{0.15}Er_xAl_3(BO_3)_4$ ($0 \leq x \leq 0,1$) при возбуждении излучением с длиной волны 942 нм позволил установить, что увеличение концентрации ионов Er^{3+} приводит к значительному снижению интенсивности люминесценции в области 960–1100 нм без изменения структуры ИК-полос. Этот факт свидетельствует в пользу того, что передача энергии возбуждения от ионов Yb^{3+} к ионам Er^{3+} происходит безызлучательно по донорно-акцепторному механизму.

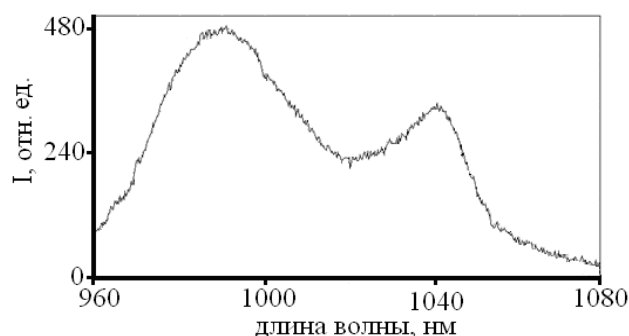


Рис. 1. Спектр стационарной Stokes ИК-люминесценции $Y_{0.85-x}Yb_{0.15}Er_xAl_3(BO_3)_4$ в области 960–1100 нм при возбуждении лазером с длиной волны 942 нм

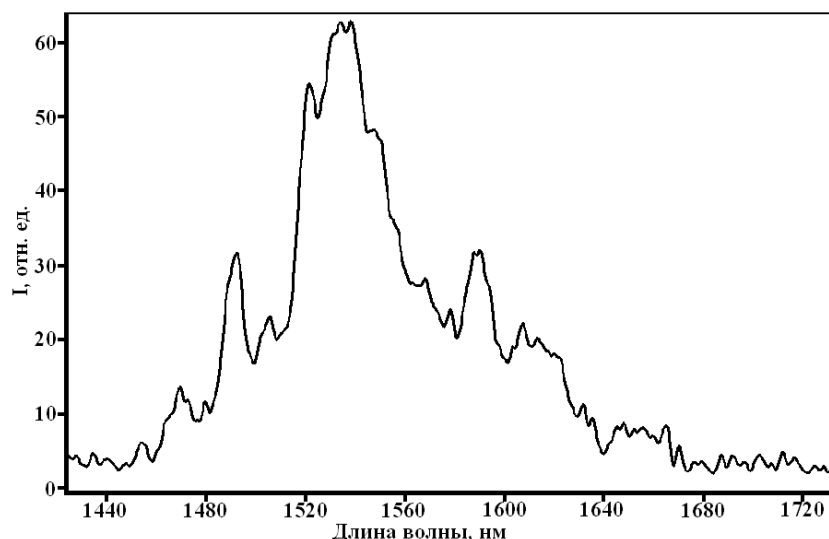


Рис. 2. Спектр стационарной Stokes ИК-люминесценции $Y_{0.85-x}Yb_{0.15}Er_xAl_3(BO_3)_4$ в области 1440–1680 нм при возбуждении лазером с длиной волны 942 нм

На рис. 3 представлены логарифмические зависимости относительных интенсивностей ИК-люминесценции твердых растворов $Y_{0.85-x}Yb_{0.15}Er_xAl_3(BO_3)_4$ в области 960–1100 нм от концентрации ионов эрбия для длин волн 991 нм и 1042 нм. Они являются линейными и имеют одинаковый угол наклона к оси логарифма концентрации.

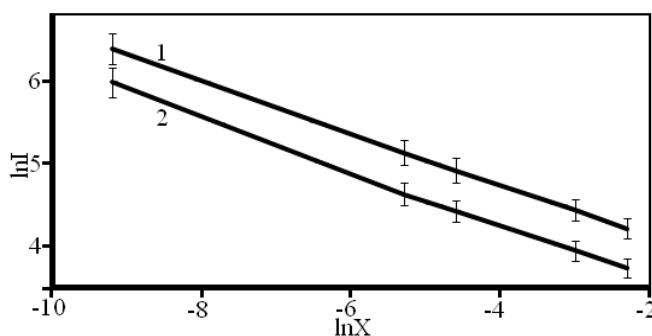


Рис. 3. Логарифмические зависимости относительных интенсивностей ИК-люминесценции твердых растворов $Y_{0.85-x}Yb_{0.15}Er_xAl_3(BO_3)_4$ в области 960–1100 нм от концентрации ионов Er^{3+} при возбуждении лазерным излучением 942 нм для длин волн: 1 – 991 нм, 2 – 1042 нм

В результате анализа зависимостей установлено, что интенсивность ИК-люминесценции в данной области спектра при максимальной концентрации ионов Er^{3+} ($x = 0,1$ атомных долей) уменьшается в 10 раз. Это говорит о высокой эффективности передачи энергии возбуждения от ионов донора (Yb^{3+}) к ионам акцептора (Er^{3+}). Автор работы (7) сообщает, что для алюмобората иттрия, активированного ионами эрбия и иттербия, этот параметр составляет порядка 94 %, что может свидетельствовать о резонансном типе передачи энергии возбуждения.

На рисунке 4 показана логарифмическая зависимость относительной интенсивности ИК-люминесценции твердых растворов $\text{Y}_{0.85-x}\text{Yb}_{0.15}\text{Er}_x\text{Al}_3(\text{BO}_3)_4$ в области 1440–1680 нм от концентрации ионов эрбия для длины волны 1538 нм. Она представлена кривой с максимумом в интервале 0,01–0,05 атомных долей.

По результатам анализа зависимости можно сделать вывод о совместном взаимодействии нескольких конкурирующих процессов. Один способствует увеличению интенсивности ИК-излучения люминофора, другой же приводит к тушению этого излучения. Так, в области концентраций $0 \leq x \leq 0,005$ увеличение содержания ионов эрбия приводит почти к пропорциональному росту интенсивности ИК-люминесценции. Это обусловлено увеличением количества излучающих ионов Er^{3+} и малой скоростью миграции энергии возбуждения по ионам акцептора.

Дальнейшее повышение концентрации ионов эрбия ($0,005 \leq x \leq 0,05$) приводит к пространственному сближению их с центрами тушения. В результате рост интенсивности ИК-люминесценции в исследуемой области спектра замедляется и при концентрации ионов эрбия равной 0,05 атомных долей прекращается вовсе. При дальнейшем повышении концентрации Er^{3+} наблюдается снижение интенсивности ИК-излучения в области длин волн 1440–1680 нм. Это свидетельствует о том, что наступает концентрационное тушение ИК-люминесценции акцепторных центров.

На основании вышеизложенного и анализа литературных источников установлено, что люминесценция ионов эрбия в области 1440–1680 нм при возбуждении лазерным излучением с длиной волны 940–980 нм обусловлена передачей энергии возбуждения от ионов Yb^{3+} к ионам Er^{3+} по донорно-акцепторному механизму. Процесс передачи энергии между донорными и акцепторными центрами схематически представлен на рисунке 5. Он состоит из последовательности элементарных стадий:

- 1) $\text{Yb}^{3+} (^2\text{F}_{7/2}) + h\nu_{940 \text{ нм}} \rightarrow \text{Yb}^{3+} (^2\text{F}_{5/2})$;
- 2) $\text{Yb}^{3+} (^2\text{F}_{5/2}) + \text{Er}^{3+} (^4\text{I}_{15/2}) \rightarrow \text{Yb}^{3+} (^2\text{F}_{7/2}) + \text{Er}^{3+} (^4\text{I}_{11/2})$;
- 3) $\text{Er}^{3+} (^4\text{I}_{11/2}) \rightarrow \text{Er}^{3+} (^4\text{I}_{13/2}) + h\nu_{\text{фонон}}$;
- 4) $\text{Er}^{3+} (^4\text{I}_{11/2}) \rightarrow \text{Er}^{3+} (^4\text{I}_{15/2}) + h\nu_{1000 \text{ нм}}$;
- 5) $\text{Er}^{3+} (^4\text{I}_{13/2}) \rightarrow \text{Er}^{3+} (^4\text{I}_{15/2}) + h\nu_{1500 \text{ нм}}$.

Для алюмобората иттрия, так же как и для других оксидных матриц, активированных ионами иттербия и эрбия, характерна ап-конверсия, которая способствует подъему энергии возбуждения на более высокие энергетические уровни иона Er^{3+} (3, 10, 13). Результатом данного процесса может являться антистоксовое излучение в видимой области спектра, что схематически изображено на рисунке 5. Ап-

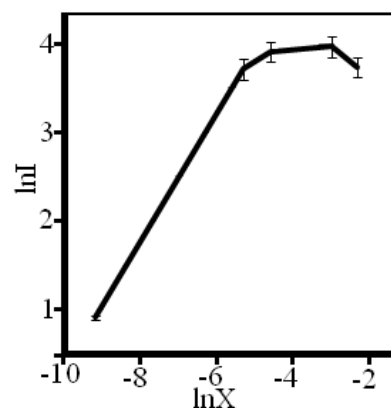


Рис. 4. Логарифмическая зависимость относительной интенсивности ИК-люминесценции твердых растворов $\text{Y}_{0.85-x}\text{Yb}_{0.15}\text{Er}_x\text{Al}_3(\text{BO}_3)_4$ в области 1440–1680 нм от концентрации ионов Er^{3+} при возбуждении лазерным излучением 942 нм

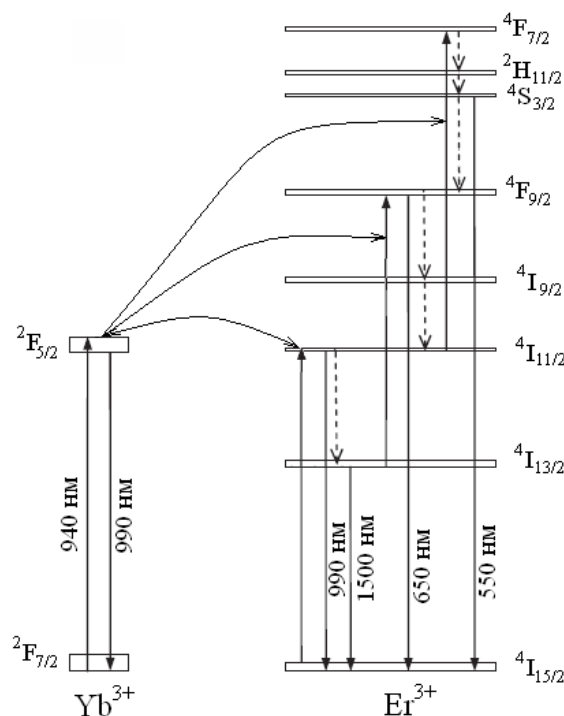


Рис. 5. Схема энергетических уровней и оптических переходов в ионах Yb^{3+} и Er^{3+} (3)

конверсия оказывает негативное влияние на интенсивность ИК-люминесценции ионов эрбия, способствуя оттоку энергии возбуждения от $^4I_{13/2}$ и $^4I_{11/2}$ -уровней Er^{3+} . Более подробно этот вопрос рассмотрен в работах (10, 13).

Помимо основного процесса, характеризующего передачу энергии возбуждения от ионов иттербия к ионам эрбия, может иметь место обратный процесс. Он обусловлен возможностью возвращения энергии возбуждения с акцепторного центра снова на донорный. Данный процесс может приводить к увеличению интенсивности ИК-люминесценции $Y_{0.85-x}Yb_{0.15}Er_xAl_3(BO_3)_4$ в области 960–1100 нм, но его вероятность крайне мала в связи с очень коротким временем жизни $^4I_{11/2}$ -уровня иона Er^{3+} . Так, автор работы (7) сообщает, что для алюмобората иттрия, активированного ионами иттербия и эрбия, время жизни составляет 80 нс. По этой же причине излучательный переход в ионе эрбия $^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$, описанный в стадии 3, является возможным, но маловероятным.

В результате проведенного исследования установлены зависимости изменения интенсивности стоксовой ИК-люминесценции полидисперсных твердых растворов $Y_{0.85-x}Yb_{0.15}Er_xAl_3(BO_3)_4$ в спектральных областях 960 – 1100 нм и 1440–1680 нм при возбуждении лазерным излучением с длиной волны 940–980 нм от концентрации ионов эрбия. Определен механизм передачи энергии возбуждения от ионов Yb^{3+} к ионам Er^{3+} . В результате анализа зависимостей установлен оптимальный состав люминофора $Y_{0.85-x}Yb_{0.15}Er_xAl_3(BO_3)_4$.

Литература

1. Tolstik N. A. Er,Yb:YAl₃(BO₃)₄ – efficient 1.5 μm laser crystal / N. A. Tolstik, V. E. Kisel, N. V. Kuleshov, V. V. Maltsev, N. I. Leonyuk // Applied Physics B. 2009. I. 2. Vol. 97. P. 357–362.
2. Tolstik N. High-temperature growth and spectroscopic characterization of Er,Yb:YAl₃(BO₃)₄ epitaxial thin layers / N. Tolstik, S. Heinrich, A. Kahn, E. Volkova, V. Maltsev, N. Kuleshov, G. Huber, N. Leonyuk // Optical Materials. 2010. I. 10. Vol. 32. P. 1377–1379.
3. Wang J. Progress on the Research of Self-frequency Doubling Crystals (Электронный ресурс) / J. Wang // http://jacg.gakushuin.ac.jp=jacg=lecture_nccg-39=S-2_j.wang.pdf
4. You W. Growth and spectroscopic properties of Er³⁺ single doped and Er³⁺–Yb³⁺ co-doped YAl₃(BO₃)₄ crystals / W. You, Y. Lin, Y. Chen, Z. Luo, Y. Huang // Journal of Crystal Growth. 2004. I. 3–4. Vol. 270. P. 481–485.
5. Li J. Growth and optical properties of Er,Yb:YAl₃(BO₃)₄ crystal / J. Li, J. Wang, H. Tan, H. Zhang, F. Song, S. Zhao, J. Zhang, X. Wang // Materials Research Bulletin. 2004. Vol. 39. P. 1329–1334.
6. You W. The Yb³⁺ to Er³⁺ energy transfer in YAl₃(BO₃)₄ crystal / W. You, Y. Huang, Y. Chen, Y. Lin, Z. Luo // Optics Communications. 2008. I. 19. Vol. 281. P. 4936–4939.
7. 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. Минск, 2010. 24 с.
8. You W. The effect of Yb³⁺ concentrations on the properties of Yb,Er:YAl₃(BO₃)₄ crystals / W. You, Y. Huang, Y. Chen, Y. Lin, Z. Luo // Physica B: Condensed Matter. 2010. I. 1. Vol. 405. P. 34–37.
9. Maltsev V. V. Highly efficient Er- and Yb-doped YAl₃(BO₃)₄ laser materials: crystal growth and characterization / V. V. Maltsev, E. A. Volkova, N. I. Leonyuk, N. A. Tolstik, N. V. Kuleshov // Journal of optoelectronics and advanced materials. 2008. № 11. Vol. 10. P. 2890–2893.
10. Bjurshagen S. Fluorescence dynamics and rate equation analysis in Er³⁺ and Yb³⁺ doped double tungstates / S. Bjurshagen, J. E. Hellström, V. Pasiskevicius, M. C. Pujol, M. Aguiló, F. Díaz // Applied Optics. 2006. Vol. 45. No. 19. P. 4715–4725.
11. Leonyuk N. I. Crystal growth and laser properties of new RAl₃(BO₃)₄ (R = Yb, Er) crystals / N. I. Leonyuk, V. V. Maltsev, E. A. Volkova, O. V. Pilipenko, E. V. Koporulina, V. E. Kisel, N. A. Tolstik, S. V. Kurilchik, N. V. Kuleshov // Optical Materials. 2007. Vol. 30. P. 161–163.
12. Костюков С. В. Изучение люминесцентных свойств $Y_{1-x}Yb_xAl_3(BO_3)_4$ / С. В. Костюков, О. Я. Манаширов, В. А. Воробьев // Вестник СевКав ГТУ. 2012. № 4(33). С. 15–18.
13. Манаширов О. Я. 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.