УДК 544.03:546.65

Поздняков Егор Игоревич

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИК-ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $(Y_{1-x}Yb_{0,1}Tm_x)_3Al_5O_{12}$ ПРИ ЛАЗЕРНОМ ВОЗБУЖДЕНИИ

В статье приведены исследования люминесцентных свойств твердых растворов $(Y_{1-x}Yb_{0,1}Tm_x)_3Al_5O_{12}$, установлены зависимости интенсивности стоксовой ИК-люминесценции в диапазонах 0,96–1,1 мкм и 1,62–2,04 мкм, от концентрации ионов Tm^{3+} при возбуждении лазерным излучением с длиной волны 0,94 мкм. Проведен анализ полученных зависимостей и определен оптимальный состав люминофора $(Y_{1-x}Yb_{0,1}Tm_x)_3Al_5O_{12}$.

Ключевые слова: редкоземельные элементы, люминесценция, $Y_3Al_5O_{12}$.

Pozdnyakov Evgeny Igorevich

SYNTHESIS AND STUDY OF THE INFRARED LUMINESCENCE OF SOLID SOLUTIONS $(Y_{1-x}Yb_{0,1}Tm_x)_3Al_5O_{12}$ WITH LASER EXCITATION

The research the luminescence properties of the solid solutions $(Y_{1-x}Yb_{0,1}Tm_x)_3Al_5O_{12}$, set the intensity of the Stokes IR luminescence in the range of 0,96–1,1 mm and 1,62–2,04 μm, the concentration of Tm3+ ions in the laser excitation wavelength of 0,94 microns. The analysis of the obtained relationships and determined the optimal composition of the phosphor $(Y_{1-x}Yb_{0,1}Tm_x)_3Al_5O_{12}$.

Keywords: rare earth elements, luminescence, $Y_3Al_5O_{12}$.

На современном этапе развития науки и техники остро стоит вопрос поиска материалов, которые способны эффективно преобразовывать энергию в ближнем и дальнем ИК-диапазоне длин волн. Анализ литературных данных показывает, что к числу наиболее перспективных материалов для преобразования энергии в ближнем ИК-диапазоне длин волн относятся алюминаты РЗЭ со структурой граната, активированные ионами иттербия и тулия. К настоящему времени исследования люминесценции алюмоиттриевого граната, активированного ионами иттербия и тулия, проводилось преимущественно при изучении процессов ап-конверсии, приводящей к появлению антистоксовой люминесценции, в то время как исследования стоксового ИК-излучения указанных люминофоров имеет важное прикладное значение. В связи с этим проведение исследований, направленных на разработку поликристаллических люминофоров на основе алюмоиттриевого граната, активированных ионами иттербия, тулия, при возбуждении в области излучения наиболее эффективных полупроводниковых светодиодов и лазеров, работающих в ИК-диапазоне, является актуальной задачей, имеющей важное научно-практическое значение.

Объектом исследования служили концентрационные серии образцов твердых растворов $(Y_{1-x}Yb_x)_3Al_5O_{12}$ и $(Y_{1-x}Yb_{0,1}Tm_x)_3Al_5O_{12}$, где $0 \le x \le 1$. Поскольку светотехнические параметры люминофоров чрезвычайно чувствительны к микропримесям посторонних РЗИ (1), для синтеза образцов использовали особо чистые оксиды иттрия, иттербия и тулия с содержанием основного вещества 99,995–99,999%. Концентрационные серии образцов готовили твердофазным синтезом при температуре 1450 °С в течение 24 часов. Фазовый состав синтезированных образцов контролировали при помощи РФА (дифрактометр Д-591, фирма «Siemens», Cu Kα-излучение Ni-фильтр). Съемка для расчета параметров элементарной ячейки проводилась на модернизированном дифрактометре ДРОН-1. Параметры элементарных ячеек рассчитывали при помощи программы «Unitsell», непосредственно предназначенной для порошкообразных образцов. Для ряда образцов измерения осуществляли на автодифрактометрическом комплексе CAD-4-ENX-SPD.

Стоксовое ИК-излучение образцов, возбуждаемое лазером Л-940/50/30 с длиной волны излучения 0,94 мкм, в слое порошка без связующего (геометрия 0–45°), регистрировали в области 0,96–2,04 мкм с помощью фотоприемного устройства ФПУ-1 и монохроматора МДР-204 для исследуемого и опорного образца люминофора Л-54. Отношение максимальных интенсивностей спектральных полос люминесценции в области 0,96–2,04 мкм испытуемого и опорного образцов служило мерой интенсивности стоксовой ИК-люминесценции.

На рентгенограммах всех полученных образцов наблюдались четкие дифракционные максимумы, характерные для граната $Y_3Al_5O_{12}$, кристаллизующегося в кубической структуре (пространственная группа *Ia3d* (O^h_{10})) (2). Таким образом, можно сделать вывод, что все синтезированные образцы представляют собой однокомпонентные люминофоры с кубической структурой без примесных фаз.

Для определения оптимальной концентрации ионов иттербия в системе $(Y_{1-x}Yb_x)_3Al_5O_{12}$, обеспечивающей максимальную интенсивность стоксовой ИК-люминесценции в области 0,96–1,1 мкм, была синтезирована концентрационная серия образцов поликристаллических твердых растворов с общей формулой $(Y_{1-x}Yb_x)_3Al_5O_{12}$. Изучение спектра люминесценции показало, что при возбуждении лазерным излучением 0,94 мкм присутствует стоксовая ИК-люминесценция в области 0,96 – 1,1 мкм. Все спектры имеют схожую форму и содержат четыре полосы излучения с максимумами примерно при 0,970; 1,010; 1,032; 1,055 мкм. В соответствии с известными в литературе сведениями (3–6), вышеуказанные стоксовые ИК-полосы люминесценции связаны с оптическими переходами между штарковскими компонентами основного ($^2F_{7/2}$) и возбужденного ($^2F_{5/2}$) уровней иона Yb^{3+}. Сравнительный анализ спектров люминесценции твердых растворов $(Y_{1-x}Yb_x)_3Al_5O_{12}$ при возбуждении излучением 0,94 мкм (рис. 2) позволяет сделать вывод, что с увеличением концентрации Yb^{3+} существенно меняется интенсивность ИК-полос излучения в области 0,96–1,1 мкм. Установлено, что максимальная интенсивность люминесценции в указанной области достигается при концентрации ионов иттербия 0,09–0,11. При концентрации ионов иттербия выше оптимальных границ ($x > 0,09–0,11$) наблюдается снижение интенсивности стоксовых ИК-полос люминесценции в области 0,96–1,1 мкм.

Сравнительный анализ энергетических структур ионов иттербия и ионов тулия (7) (рис. 1) в решетке алюмоиттриевого граната показал, что возбужденный излучательный уровень иона иттербия $^2F_{5/2}$ находится на 1400 $см^{-1}$ выше по энергии ближайшего излучательного уровня иона тулия $^3H_5$, поэтому предположительно ион иттербия может оказать высокую эффективность в данной системе в качестве сенсибилизатора.

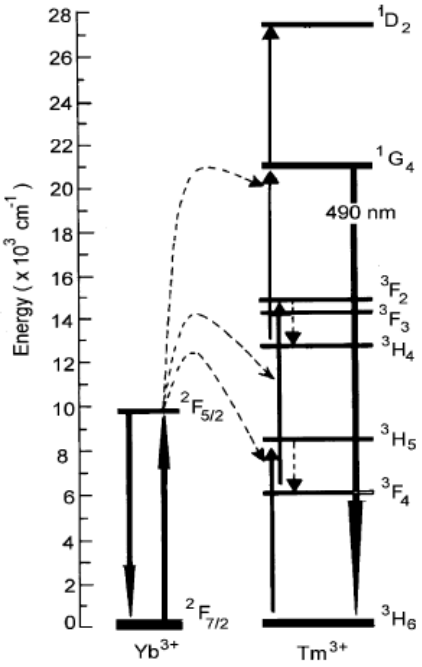

Рис. 1. Схема энергетических уровней ионов иттербия и тулия (7)

Концентрация ионов тулия, как и концентрация ионов иттербия, в составе люминофора играет существенную роль в характере и интенсивности энергетического перехода между уровнями иона иттербия $^2F_{5/2}$ и уровнем $^3H_5$, т. к. они сильно зависят от заселенности обоих уровней носителями заряда. Для установления точной зависимости между указанными концентрациями и эффективностью энергетического перехода, а соответственно и между интенсивностью люминесценции иона Tm^{3+}, необходимо провести исследование влияния концентрации ионов тулия на интенсивность люминесценции в полосах 0,96–1,1 мкм и 1,6–2,04 мкм.

Для проведения данного исследования, была синтезирована концентрационная серия образцов поликристаллических люминофоров переменного состава с общей формулой $(Y_{0,9-x}Yb_{0,1}Tm_x)_3Al_5O_{12}$, где $0,2 \le x \le 0,005$. Концентрация ионов иттербия в данных кристаллах (10 ат. %) выбрана исходя из проведенных исследований влияния концентрации ионов иттербия на интенсивность люминесценции в системе $(Y_{1-x}Yb_x)_3Al_5O_{12}$ и обеспечивает максимальную интенсивность люминесценции в области 0,96–1,1 мкм.

Анализ спектров люминесценции полученных люминофоров, представленных на рисунках 2, 3, показал, что при возбуждении люминофоров указанного состава лазерным излучением с длиной волны 940 нм имеются следующие области полос стоксовой люминесценции (1000–1060 нм – полосы люминесценции, характерные для излучательного перехода $^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$ в ионе иттербия), а также (1620–2040 нм – полосы люминесценции, обусловленные переходом между штарковскими компонентами уровней $^4F_4 \rightarrow {}^4H_6$ в ионе тулия). Ион тулия не имеет эффективных полос поглощения в области 940 нм (7), соответственно можно предположить, что механизм люминесценции люминофоров указанного состава заключается в следующих процессах:

1. Возбуждение лазерным излучением с длиной волны 940 нм приводит к переходу $^2F_{7/2} \rightarrow {}^2F_{5/2}$ в ионе Yb^{3+};

2. С возбужденного уровня $^2F_{5/2}$ иона Yb^{3+} одновременно совершается два перехода:

а) $^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$ с люминесценцией в области 1030 нм;

б) безызлучательный переход с уровня $^2F_{5/2}$ иона Yb^{3+} на уровень $^3H_5$ иона Tm^{3+};

3. С уровня $^3H_5$ иона тулия происходит безызлучательный переход $^3H_5 \rightarrow {}^3F_4$;

4. С уровня $^3F_4$ иона тулия происходит излучательный переход $^3F_4 \rightarrow {}^4H_6$ с появлением полос люминесценции в области 1620–2040 нм.

Рис. 2. Фрагмент спектра люминесценции твердого раствора $(Y_{0,9-x}Yb_{0,1}Tm_x)_3Al_5O_{12}$ в области 0,98–1,07 мкм при возбуждении лазерным излучением с длиной волны 940 нм

Рис. 3. Фрагмент спектра люминесценции твердого раствора $(Y_{0,9-x}Yb_{0,1}Tm_x)_3Al_5O_{12}$ в области 1,6–2,05 мкм при возбуждении лазерным излучением с длиной волны 940 нм

Помимо стоксовой ИК-люминесценции имеются антистоксовые полосы люминесценции в видимой области спектра, и обусловлены они следующими процессами:

$Yb^{3+}(^2F_{7/2}) + h\nu_{940нм} \rightarrow Yb^{3+}(^2F_{5/2})$;

$Yb^{3+}(^2F_{5/2}) + Tm^{3+}(^3H_6) \rightarrow Yb^{3+}(^2F_{7/2}) + Tm^{3+}(^3H_5)$;

$Tm^{3+}(^3H_5) \rightarrow Tm^{3+}(^4F_4) + hv_{фонон}$;
$Tm^{3+}(^3F_4) + hv_{940нм} \rightarrow Tm^{3+}(^3F_3)$;
$Yb^{3+}(^2F_{5/2}) + Tm^{3+}(^3F_4) \rightarrow Yb^{3+}(^2F_{7/2}) + Er^{3+}(^3F_3)$;
$Tm^{3+}(^3F_3) \rightarrow Tm^{3+}(^3H_4) + hv_{фонон}$;
$Tm^{3+}(^3H_4) + hv_{940нм} \rightarrow Tm^{3+}(^1G_4)$;
$Yb^{3+}(^2F_{5/2}) + Tm^{3+}(^3H_4) \rightarrow Yb^{3+}(^2F_{7/2}) + Tm^{3+}(^1G_4)$;
$Tm^{3+}(^1G_4) \rightarrow Tm^{3+}(^3H_6) + hv_{480\ нм}$;
$Tm^{3+}(^1G_4) \rightarrow Tm^{3+}(^3F_4) + hv_{650\ нм}$.

Для люминофоров указанного состава построена зависимость интенсивности стоксовой ИК-люминесценции в областях 1,036 мкм и 1,786 мкм от концентрации ионов тулия.

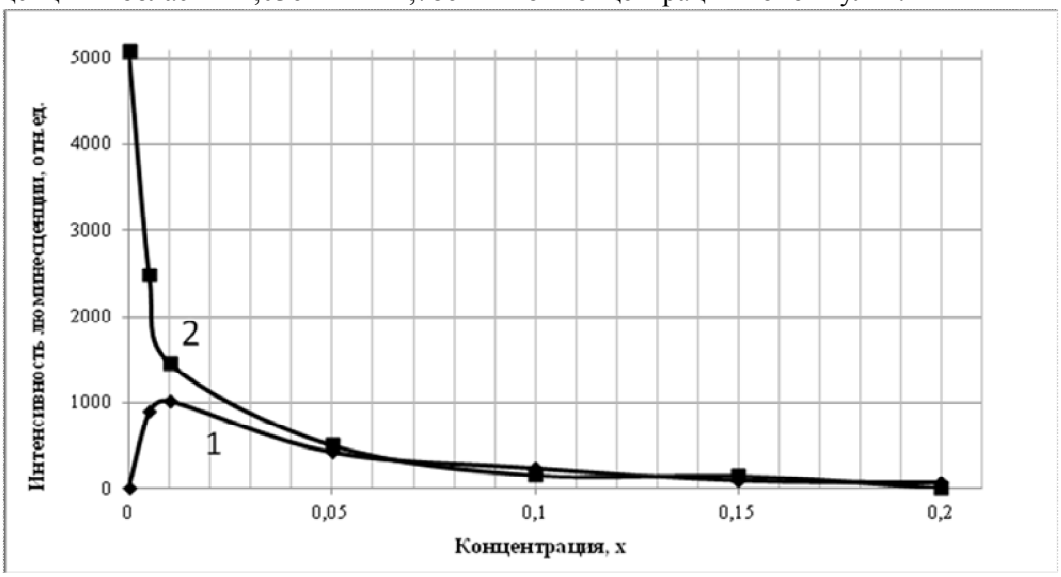

Рис. 4. Зависимость интенсивности люминесценции от концентрации ионов тулия в составе твердого раствора $(Y_{0,9-x}Yb_{0,1}Tm_x)_3Al_5O_{12}$ для полос: 1 – 1786 нм; 2 – 1036 нм

Как видно из представленного графика (рис. 4), увеличение концентрации ионов тулия в составе шихты люминофора очень существенно сказывается на характере изменения интенсивности людминесценции в областях 0,96–1,1 мкм и 1,620–2,04 мкм.

На рисунке 3 представлены зависимости интенсивности стоксовой ИК-люминесценции твердых растворов $(Y_{0,9-x}Yb_{0,1}Tm_x)_3Al_5O_{12}$ в областях 1036 и 1786 нм от концентрации ионов тулия. Для полосы люминесценции 1786 нм зависимость имеет вид кривой с максимумом. Такой характер концентрационной зависимости не случаен и обусловлен совместным конкурирующим действием нескольких процессов, из которых один способствует усилению, а другие ослаблению стоксовой ИК-люминесценции ионов Tm^{3+} в $(Y_{0,9-x}Yb_{0,1}Tm_x)_3Al_5O_{12}$ при ИК-возбуждении. В области низких концентраций Tm^{3+} ($0 \leq x\ 0{,}005$) увеличение их содержания в $(Y_{0,9-x}Yb_{0,1}Tm_x)_3Al_5O_{12}$ приводит к почти пропорциональному росту интенсивности ИК-люминесценции в области 1,62–2,04 мкм, что объясняется симбатным увеличением количества поглощающих и излучающих ионов тулия. При таких концентрациях тулия из-за невысокой скорости миграции возбуждения по ионам активатора, роль процессов, приводящих к тушению стоксовой ИК-люминесценции тулия в области 1,62–2,04 мкм, весьма незначительна.

При дальнейшем повышении концентрации ионов тулия ($0{,}005 \leq x \leq 0{,}01$) происходит значительное увеличение вероятности миграции энергии. Увеличение скорости миграции возбуждения по ионам тулия не вызывает непосредственно тушения их стоксовой ИК-люминесценции, однако способствует ему опосредованно, приводя к пространственному сближению возбужденных ионов тулия с различными тушащими центрами, и как следствие, к развитию процесса тушения. В результате совместного конкурирующего действия вышеуказанных процессов дальнейший рост интенсивности стоксовой ИК-люминесценции в области 1,62–2,04 мкм замедляется и при $x = 0{,}01$ достигает своего максимального значения. При концентрации ионов тулия выше оптимальных границ ($x > 0{,}01$) наблюдается снижение интенсивности стоксовых ИК-полос люминесценции в области

1,62–2,04 мкм. Таким образом, оптимальным составом люминофора $(Y_{0,9-x}Yb_{0,1}Tm_x)_3Al_5O_{12}$, обеспечивающим максимальную интенсивность стоксовой ИК-люминесценции в области 1,62–2,04 мкм, является состав $(Y_{0,89}Yb_{0,1}Tm_{0,01})_3Al_5O_{12}$.

Проведен синтез твердых растворов $(Y_{1-x}Yb_x)_3Al_5O_{12}$ и $(Y_{0,9-x}Yb_{0,1}Tm_x)_3Al_5O_{12}$, установлены механизмы стоксовой ИК-люминесценции в диапазонах 0,96–1,1 мкм и 1,62–2,04 мкм, а также зависимость ее интенсивности от концентрации ионов тулия при возбуждении лазерным излучением с длиной волны 0,94 мкм. Определен оптимальный состав люминофора $(Y_{0,9-x}Yb_{0,1}Tm_x)_3Al_5O_{12}$.

Литература

1.Влияние чистоты исходных веществ на интенсивность люминесценции эрбия в антистоксовых люминофорах / О. Я. Манаширов, Н. И. Смирдова, Н. П. Ефрюшина и др. // Высокочистые вещества. 1988. № 3. С. 198–201.

2. Geller S. Crystal chemistry of the garnets // Z. Kristallographic, 1967. V. 125. № 1–6. P. 1–47.

3. Синтез и исследования алюмоиттриевых гранатов, легированных неодимом и иттербием. / Г. В. Зимина, А. В. Новоселов, И. Н. Смирнова, Ф. М. Спиридонов, Г. Я, Пушкина, Л. Н. Комиссарова // Журнал неорганической химии. 2010. Т. 55. № 12. С. 1945–1948.

4. 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 СевКавГТУ. 2011. № 8. С. 14–24.

5. Чугунова М.М. Люминесцентные свойства прозрачных керамик $Y_3Al_5O_{12}$: Yb / М. М. Чугунова, И. А. Каменских, В. В. Михайлин, С. А. Усенко. //Оптика и спектроскопия. 2010. Т. 109. № 6. С. 925–957.

6. Esmaeilzadeh M. Experimental Study on Temperature Dependence of Absorption and Emission Properties of Yb:YAG Crystal as a Disk Laser Medium / M. Esmaeilzadeh, H. Roohbakhsh, A. Ghaedzadeh // World Academy of Science, Engineering and Technology. 2012. V.63. P. 436–439.

7. Amitava Patra. Blue upconversion emission of Tm^{3+} - Yb^{3+} in ZrO_2 nanocrystals: Role of Yb^{3+} ions / Amitava Patra, Sujata Saha, Marcio A.R.C. Alencar // Chemical Physics Letters. 2005. V. 407. P. 477–481.