

УДК 544.03:546.65

Поздняков Егор Игоревич, Воробьев Виктор Андреевич

ИЗУЧЕНИЕ ЗАВИСИМОСТИ ИНТЕНСИВНОСТИ И СПЕКТРОВ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ $(Y_{1-x}Yb_{0,1}Er_x)_3Al_5O_{12}$ ПРИ ЛАЗЕРНОМ ВОЗБУЖДЕНИИ

В статье представлены изученные люминесцентные свойства твердых растворов $(Y_{1-x}Yb_{0,1}Er_x)_3Al_5O_{12}$, установлены зависимости интенсивности стоксовой ИК-люминесценции в диапазонах 0,96–1,1 мкм и 1,42–1,72 мкм, от концентрации ионов Er^{3+} при возбуждении лазерным излучением с длиной волны 0,94 мкм. Проведен анализ полученных зависимостей и определен оптимальный состав люминофора $(Y_{1-x}Yb_{0,1}Er_x)_3Al_5O_{12}$.

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

Pozdnyakov Egor Igorevich, Vorobyev Victor Andreevich THE STUDY OF THE INTENSITY AND LUMINESCENCE SPECTRA $(Y_{1-x}Yb_{0,1}Er_x)_3Al_5O_{12}$ WITH LASER EXCITATION

Studied the luminescent properties of solid solutions $(Y_{1-x}Yb_{0,1}Er_x)_3Al_5O_{12}$, set the intensity of the Stokes IR luminescence in the range of 0,96–1,1 microns and 1,42–1,72 microns, the concentration of Er^{3+} ions in the laser excitation wavelength of 0,94 microns. The analysis of the obtained relationships and determined the optimal composition of the phosphor $(Y_{1-x}Yb_{0,1}Er_x)_3Al_5O_{12}$.

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

В настоящее время имеется необходимость в разработке новых ИК-излучающих люминофоров, обладающих при возбуждении лазерным излучением 0,94 мкм стоксовыми ИК-полосами люминесценции в областях 0,96–1,1 мкм и 1,42–1,72 мкм. Анализ спектроскопических особенностей редкоземельных ионов (РЗИ) позволил установить, что среди них ионы Yb^{3+} , Er^{3+} благодаря уникальной особенности системы термов обладают способностью эффективно обмениваться энергией возбуждающего излучения и преобразовывать его в излучение в нужных ИК-диапазонах.

Объектом исследования служили концентрационные серии образцов твердых растворов $(Y_{1-x}Yb_x)_3Al_5O_{12}$ и $(Y_{1-x}Yb_{0,1}Er_x)_3Al_5O_{12}$, где $0 \leq x \leq 1$. Учитывая то, что светотехнические параметры люминофоров сильно чувствительны к микропримесям посторонних РЗИ [1], для синтеза образцов использовали особо чистые оксиды иттрия, иттербия и эрбия с содержанием основного вещества 99,995–99,999 %. Концентрационные серии образцов готовили с помощью твердофазного синтеза при температуре 1450 °С в течение 24 часов. Фазовый состав синтезированных образцов контролировали при помощи РФА (дифрактометр Д-591, фирма «Siemens», Cu K α -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 0,96–1,72 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 0,96–1,72 мкм испытуемого и опорного образцов служило мерой интенсивности стоксовой ИК-люминесценции.

Все синтезированные образцы люминофоров подвергались рентгенофазовому анализу. На рентгенограммах всех полученных образцов наблюдались четкие дифракционные максимумы, характерные для граната $Y_3Al_5O_{12}$, кристаллизующегося в кубической структуре (пространственная группа $Ia\bar{3}d$ (O^h10)) [2]. Обработка экспериментальных данных позволила установить, что в системе $Y_3Al_5O_{12}$ – $Yb_3Al_5O_{12}$ при увеличении содержания Yb^{3+} наблюдается линейная зависимость параметров кристаллической решетки от состава (рис. 1). Это свидетельствует о существовании в этой системе непрерывного ряда твердых растворов $(Y_{1-x}Yb_x)_3Al_5O_{12}$. Полученные результаты полностью совпадают с данными, представленным в работе [3].

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 [4–6], 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 показал, 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 эрбия [7] (рис. 2) в решетке алюмоиттриевого граната показал, что возбужденный излучательный уровень иона иттербия $^2F_{5/2}$ находится незначительно выше по энергии ближайшего уровня иона эрбия $^4I_{11/2}$, поэтому, предположительно, ион иттербия может оказать высокую эффективность в данной системе в качестве сенсibilизатора за счет резонансной миграции между уровнями $^2F_{5/2}$ и уровнем $^4I_{11/2}$.

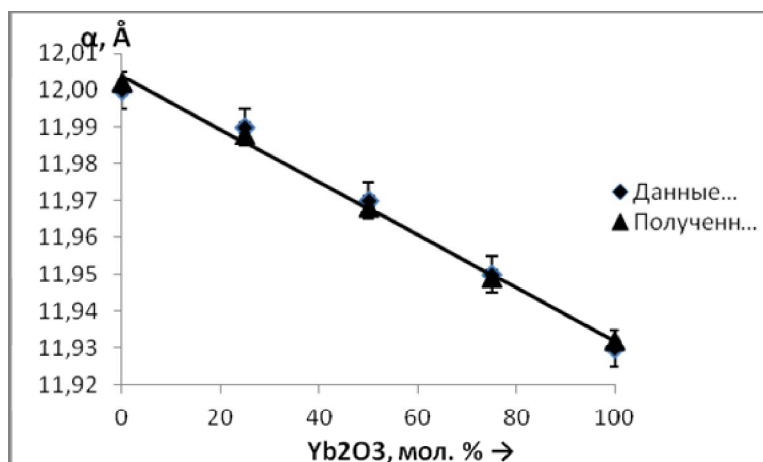


Рис. 1. Зависимость параметра а твердых растворов $(Y_{1-x}Yb_x)_3Al_5O_{12}$ от концентрации ионов Yb_{3+}

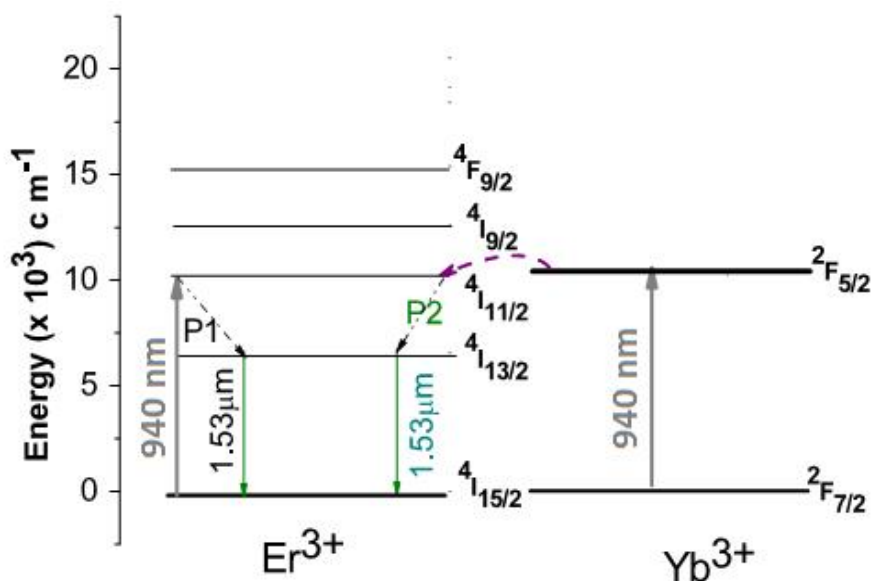


Рис. 2. Схема энергетических уровней ионов иттербия и эрбия [7]

Существенную роль в характере и интенсивности энергетического перехода между уровнями иона иттербия $^2F_{5/2}$ и уровнем $^4I_{11/2}$ играет концентрация ионов эрбия, 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 Er^{3+} , необходимо провести исследование влияния концентрации ионов тулия на интенсивность люминесценции в полосах 0,96–1,1 мкм и 1,42–1,72 мкм.

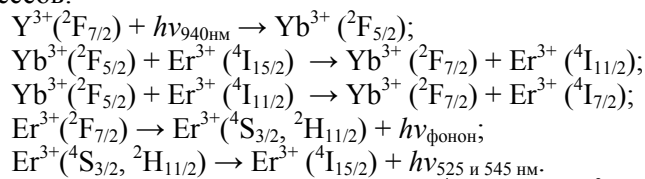
Для проведения данного исследования была синтезирована концентрационная серия образцов поликристаллических люминофоров переменного состава с общей формулой $(Y_{0,9-x}Yb_{0,1}Er_x)_3Al_5O_{12}$, где $0,4 \leq x \leq 0,01$. Концентрация ионов иттербия в данных кристаллах (10 ат. %) выбрана исходя из проведенных 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 рис. 3, 4, 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 1420–1720 нм – полосы люминесценции, обусловленные переходом между штарковскими компонентами уровней $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ в ионе эрбия. На спектре поглощения монокристаллов, порошков и керамик алюмоиттриевого граната, активированного ионами эрбия, отсутствуют эффективные полосы поглощения в области 940 нм [7]. Соответственно можно предположить, что механизм люминесценции люминофоров указанного состава заключается в следующих процессах:

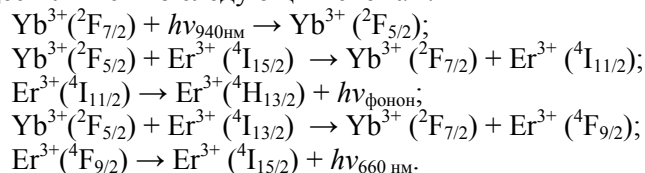
- 1) возбуждение лазерным излучением с длиной волны 940 нм приводит к переходу $^2F_{7/2} \rightarrow ^2F_{5/2}$ в ионе Yb^{3+} ;
- 2) с возбужденного уровня $^2F_{5/2}$ иона Yb^{3+} одновременно совершается два перехода:
 - а) $^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$ с люминесценцией в области 1030 нм;
 - б) безызлучательный переход с иона $Yb^{3+} ^2F_{5/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$ на ион Er^{3+} ;
- 3) с уровня $^4I_{11/2}$ иона эрбия происходит безызлучательный переход $^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$;
- 4) с уровня $^4I_{13/2}$ иона эрбия происходит излучательный переход $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ с появлением полос люминесценции в области 1420–1720 нм.

Помимо стоксовой ИК-люминесценции, имеются антистоксовые полосы люминесценции в видимой области спектра, обусловленные рядом процессов [4].

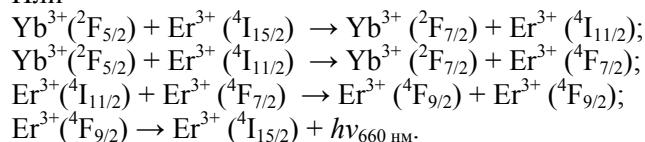
Антистоксовая люминесценция Er^{3+} в зеленой области спектра (520–560 нм), соответствующая оптическим переходам $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ и $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$, возникает в результате протекания следующих процессов:



Заселение возбужденного уровня $^4F_{9/2}$ иона Er^{3+} , с которого высвечивается антистоксовая люминесценция в красной области спектра (640–680 нм) в результате перехода $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$, может осуществляться по следующим схемам:



Или



Для люминофоров указанного состава построена зависимость интенсивности стоксовой ИК-люминесценции в областях 1,036 мкм и 1,625 мкм от концентрации ионов эрбия.

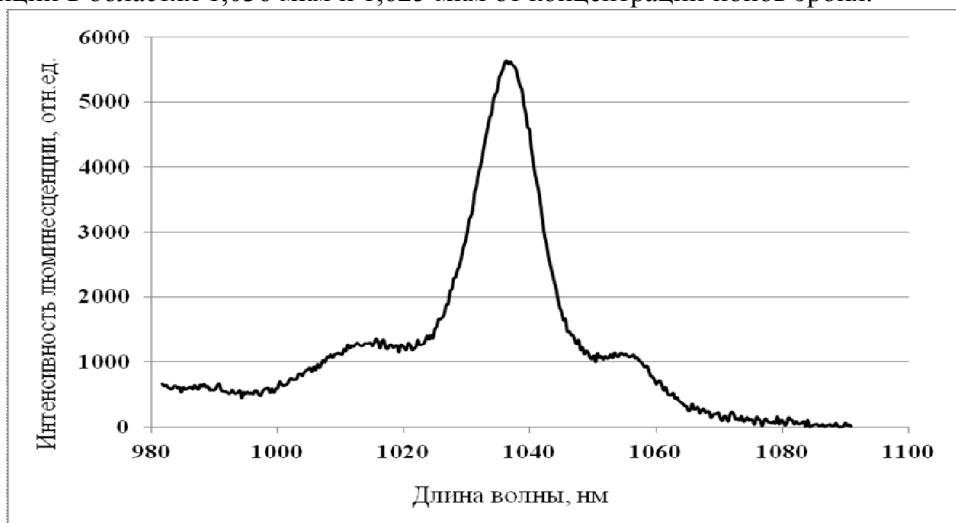


Рис. 3. Фрагмент спектра люминесценции твердого раствора $(Y_{0,9-x}Yb_{0,1}Er_x)_3Al_5O_{12}$ в области 0,98–1,1 мкм при возбуждении лазерным излучением с длиной волны 940 нм

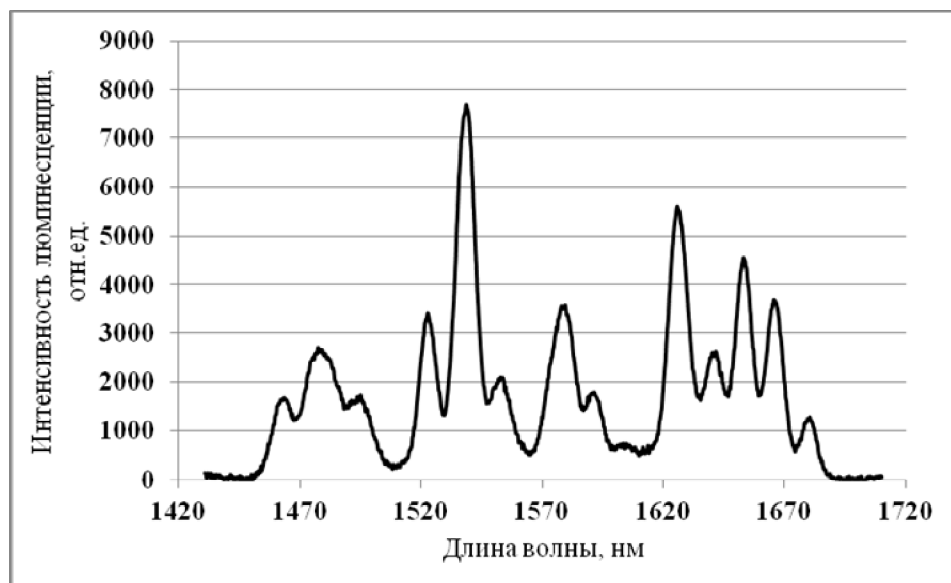


Рис. 4. Фрагмент спектра люминесценции твердого раствора $(Y_{0,9-x}Yb_{0,1}Er_x)_3Al_5O_{12}$ в области 1,42–1,72 мкм при возбуждении лазерным излучением с длиной волны 940 нм

Как видно из представленного графика (рис. 5), увеличение концентрации ионов эрбия в составе шихты люминофора очень существенно сказывается на характере изменения интенсивности люминесценции в областях 0,96–1,1 мкм и 1,42–1,72 мкм.

На рис. 5 представлены зависимости интенсивности стоксовой ИК-люминесценции твердых растворов $(Y_{0,9-x}Yb_{0,1}Er_x)_3Al_5O_{12}$ в областях 1036 и 1625 нм от концентрации ионов эрбия. Для полосы люминесценции 1625 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 Er^{3+} в $(Y_{0,9-x}Yb_{0,1}Er_x)_3Al_5O_{12}$ при ИК-возбуждении. В области низких концентраций Er^{3+} ($0 \leq x \leq 0,01$) увеличение их содержания в $(Y_{0,9-x}Yb_{0,1}Er_x)_3Al_5O_{12}$ приводит почти к пропорциональному росту интенсивности ИК-люминесценции в области 1,42–1,72 мкм, что объясняется симбатным увеличением количества поглощающих и излучающих ионов эрбия. При таких концентрациях эрбия из-за невысокой скорости мигра-

ции возбуждения по ионам активатора роль процессов, приводящих к тушению стоксовой ИК-люминесценции эрбия в области 1,42–1,72 мкм, весьма незначительна.

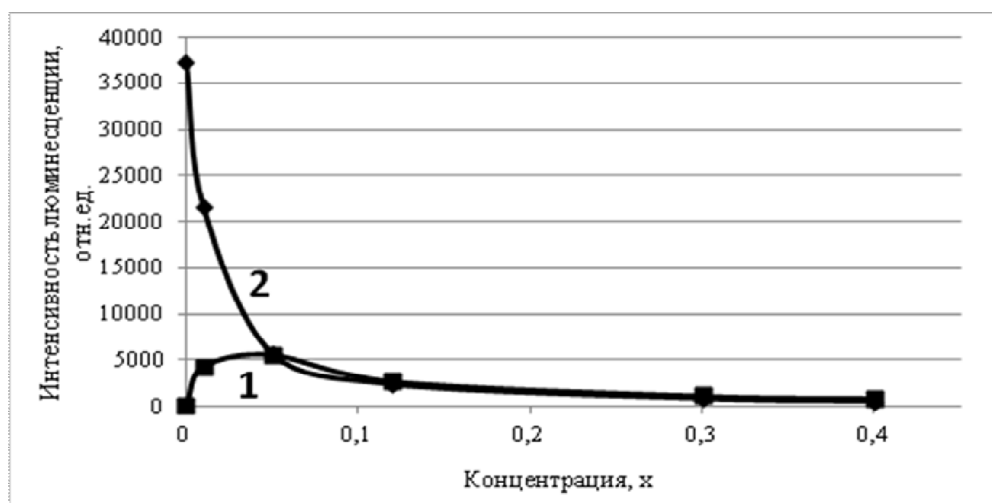


Рис. 5. Зависимость интенсивности люминесценции от концентрации ионов тулия в составе твердого раствора $(Y_{0,9-x}Yb_{0,1}Er_x)_3Al_5O_{12}$ для полос: 1 – 1625 нм; 2 – 1036 нм

При дальнейшем повышении концентрации ионов эрбия ($0,01 \leq x \leq 0,05$) происходит значительное увеличение вероятности миграции энергии. Увеличение скорости миграции возбуждения по ионам эрбия не вызывает непосредственно тушения их стоксовой ИК-люминесценции, однако способствует ему опосредованно, приводя к пространственному сближению возбужденных ионов эрбия 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 1,42–1,72 мкм замедляется и при $x = 0,05$ достигает своего максимального значения. При концентрации ионов эрбия выше оптимальных границ ($x > 0,05$) наблюдается снижение интенсивности стоксовых ИК-полос люминесценции в области 1,42–1,72 мкм, соответственно, оптимальным составом люминофора является состав $(Y_{0,85}Yb_{0,1}Er_{0,05})_3Al_5O_{12}$.

Проведено экспериментальное подтверждение существования процессов эффективной передачи энергии от ионов Yb^{3+} к иону Er^{3+} в решетке алюмоиттриевого граната. Установлены механизмы, приводящие к появлению антистоксовых и стоксовых ИК-полос люминесценции. Построены зависимости интенсивности стоксовых ИК-полос от концентрации ионов эрбия, на основе анализа этих данных определен оптимальный состав люминофора $(Y_{0,9-x}Yb_{0,1}Er_x)_3Al_5O_{12}$.

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. Зими́на, 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. Vijay Singh, Infrared emission and defect centers in Er and Yb codoped $Y_3Al_5O_{12}$ phosphors / Vijay Singh, M. Cineet Kumar, Raim S. Watanabe // Appl Phys A. 2010. V. 100. P. 1132–1130.