

Синтез и изучение люминесценции твердых растворов



Поздняков Е.И.[†]

[†]EgPozd@yandex.ru

Северо-Кавказский федеральный университет, просп. Кулакова 2, 355029 Ставрополь

The synthesis and study of the luminescence of solid solutions



E.I. Pozdnyakov

North-Caucasian Federal University, Kulakov avenue 2, 355029 Stavropol

Синтезированы твердые растворы состава $(Y_{1-x-y-z}Yb_yTm_zHo_x)_3Al_5O_{12}$, изучены их люминесцентные характеристики, установлены зависимости интенсивности стоксовой ИК-люминесценции в диапазонах 0,96 – 1,1 мкм и 1,62 – 2,04 мкм, 2,04 – 2,15 мкм, от концентрации ионов, Yb^{3+} , Tm^{3+} , Ho^{3+} , при возбуждении лазерным излучением с длиной волны 0,94 мкм. Проведен анализ полученных зависимостей и определен оптимальный состав люминофора $(Y_{1-x-y-z}Yb_yTm_zHo_x)_3Al_5O_{12}$, обеспечивающий максимальную эффективность преобразования энергии из ближней ИК-области в область 2100 нм.

Ключевые слова: Редкоземельные элементы, люминесценция, $Y_3Al_5O_{12}$, иттербий, тулий, гольмий.

Synthesized solid solutions of $(Y_{1-x-y-z}Yb_yTm_zHo_x)_3Al_5O_{12}$, studied their luminescence characteristics are set depending on the intensity of the Stokes IR luminescence in the range 0.96 - 1.1 microns and 1.62 - 2.04 m, 2.04 - 2.15 m, the concentration of ions, Yb^{3+} , Tm^{3+} , Ho^{3+} , the excitation laser beam with a wavelength 0.94 microns. The analysis of the obtained relationships and determined the optimal composition of the phosphor $(Y_{1-x-y-z}Yb_yTm_zHo_x)_3Al_5O_{12}$, -binding ensures maximum efficiency of conversion of energy from the near-infrared region at 2100 nm.

Keywords: Rare earth elements, luminescence, $Y_3Al_5O_{12}$, ytterbium, thulium, holmium.

1. Введение

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.

2. Экспериментальная часть

Объектом исследования служили концентрационные серии образцов твердых растворов $(Y_{1-x-y-z}Yb_yTm_zHo_x)_3Al_5O_{12}$, где $0 \leq x \leq 1$. Требования к исходным веществам, а также методики проведения рентгенофазового анализа и измерения спектров люминесценции приведены в работе [1].

Проведен сопоставительный анализ схем энергетических уровней ионов гольмия, тулия и иттербия (рисунков 1), и сделан вывод, что энергетический зазор ΔE между возбужденными уровнями 3I_6 иона Ho^{3+} и Tm^{3+} 3H_5 значительно меньше максимальной энергии фонона в кристаллической решетке алюмоиттриевого граната (860 см^{-1}) [2].

Концентрация ионов иттербия в твердом растворе $(Y_{1-x-y-z}Yb_yTm_zHo_x)_3Al_5O_{12}$ выбрана, как оптимальная, обеспечивающая максимальную интенсивность люминесценции в области 1 мкм в твердом растворе $(Y_{1-x-y-z}Yb_yTm_zHo_x)_3Al_5O_{12}$ [1]. Концентрация ионов тулия так же выбрана как оптимальная, при которой обуславливается максимальная интенсивность люминесценции в области

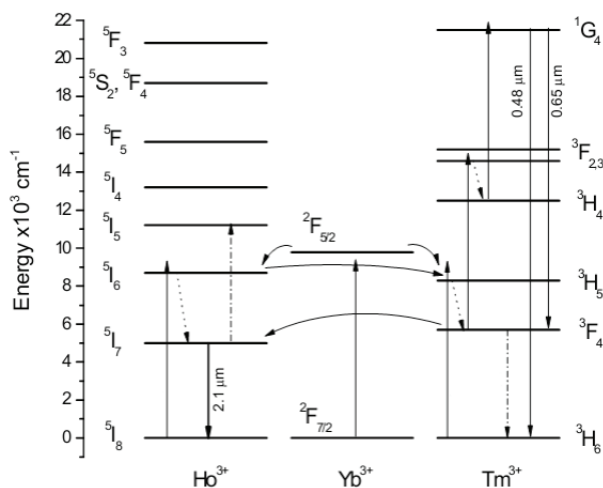


Рис.1. Схема возможных энергетических переходов в твердых растворах $(Y_{1-x-y-z}Yb_xTm_zHo_x)_3Al_5O_{12}$ при возбуждении лазерным излучением с длиной волны 940 нм [3].

1620 – 2040 нм в твердом растворе $(Y_{0.9-x}Yb_{0.1}Tm_x)_3Al_5O_{12}$ [1]. Таким образом, были синтезированы концентрационные серии полидисперсных твердых растворов общего состава $(Y_{0.89-x}Yb_{0.1}Tm_{0.01}Ho_x)_3Al_5O_{12}$.

Спектр люминесценции представляет собой несколько широких областей полос люминесценции в следующих диапазонах: 400 – 500 нм, обусловленные излучательными переходами между штатковскими компонентами уровней ионов тулия $¹G_4 \rightarrow ³H_6$ [4]; 520 – 570 нм, обусловленные излучательными переходами между штатковскими компонентами уровней ионов гольмия $³S_2; ⁵F_4 \rightarrow ⁵I_8$ [5]; 650 – 700 нм, обусловленные излучательными переходами между штатковскими компонентами уровней ионов тулия $¹G_4 \rightarrow ³F_4$ [4, 6]; 970 – 1080 нм, обусловленные излучательными переходами между штатковскими компонентами уровней ионов иттербия $²F_{7/2} \rightarrow ²F_{5/2}$ [1, 6]; 1180 – 1220 нм, обусловленные излучательными переходами между штатковскими компонентами уровней ионов гольмия $⁵I_6 \rightarrow ⁵I_8$; 1,62 – 2,04 мкм [5], обусловленные излучательными переходами между штатковскими компонентами уровней $³F_4 \rightarrow ³H_6$ ионов тулия [4, 6]; 1,85 – 2,15 мкм, обусловленные излучательными переходами между штатковскими компонентами уровней $⁵I_7 \rightarrow ⁵I_8$ ионов гольмия [5].

Антистоксовая люминесценция в области 400 – 730 нм обусловлена излучательными переходами между верхними уровнями ионов тулия и гольмия и основными их состояниями. Возбуждение верхних уровней указанных ионов при использовании в качестве возбуждающего излучения лазера с длиной волны излучения 940 нм может осуществляться по нескольким механизмам. Во-первых, возможны процессы ап-конверсии, при которых энергия от нескольких центров, находящихся в возбужденном состоянии передается другому центру, при этом его энергия увеличивается, что обеспечивает его переход на более высокий уровень. Во-вторых, возможны процессы перепоглощения, при которых, оптический центр, находясь в возбужденном состоянии может поглотить фотон возбуждающего излучения и перейти на более высокий энергетический уровень. В-третьих, существует вероятность осуществления процессов кооперативной люминесценции, которая возникает при передачи энергии от

двух или более центров, поглотивших кванты возбуждающего излучения одному центру люминесценции.

На рисунках 2, 3, 4 представлены фрагменты спектров люминесценции.

Сравнительный анализ спектров люминесценции твердых растворов $(Y_{0.89-x}Yb_{0.1}Tm_{0.01}Ho_x)_3Al_5O_{12}$ при возбуждении излучением 0,94 мкм позволяет сделать вывод, что с увеличением концентрации Ho^{3+} существенно меняется интенсивность ИК-полос излучения с максимумами 1850 – 2150 нм в пользу более длинноволновых полос. Такое изменение соотношения интенсивностей

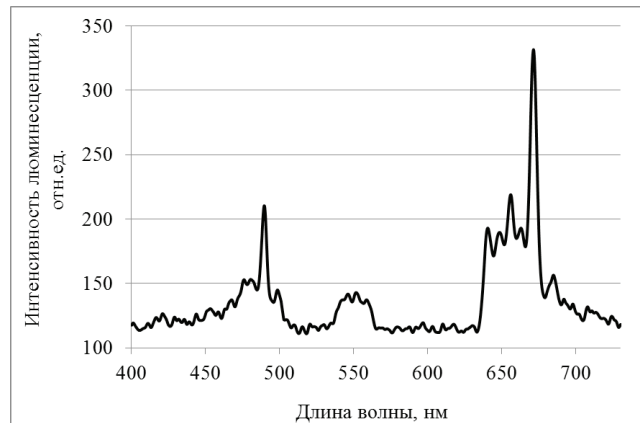


Рис.2. Фрагмент спектра люминесценции твердого раствора $(Y_{0.89-x}Yb_{0.1}Tm_{0.01}Ho_x)_3Al_5O_{12}$, $x = 0,01$ в диапазоне 400 – 730 нм, при возбуждении лазерным излучением с длиной волны 940 нм.

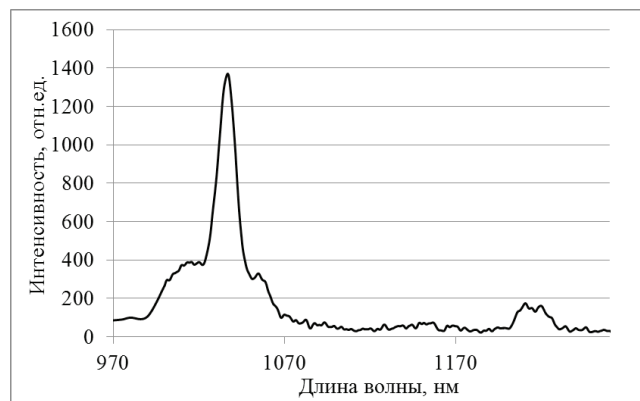


Рис.3. Фрагмент спектра люминесценции твердого раствора $(Y_{0.89-x}Yb_{0.1}Tm_{0.01}Ho_x)_3Al_5O_{12}$, $x = 0,01$ в диапазоне 970 – 1230 нм, при возбуждении лазерным излучением с длиной волны 940 нм.

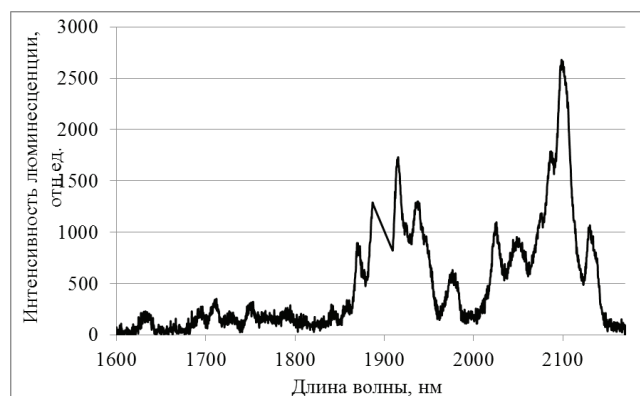


Рис.4. Фрагмент спектра люминесценции твердого раствора $(Y_{0.89-x}Yb_{0.1}Tm_{0.01}Ho_x)_3Al_5O_{12}$, $x = 0,01$ в диапазоне 1600 – 2200 нм, при возбуждении лазерным излучением с длиной волны 940 нм.

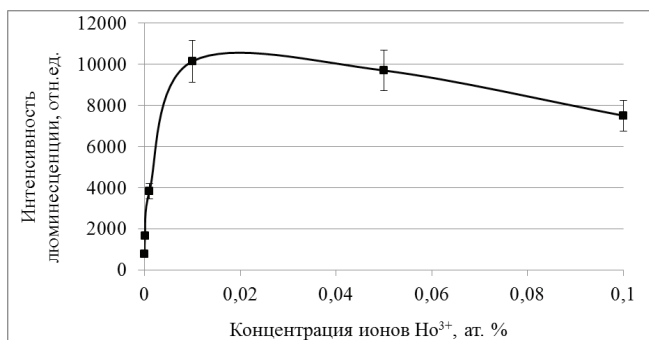


Рис.5. Зависимость интенсивности стоксовой ИК-люминесценции в области 2100 нм от концентрации ионов Ho^{3+} в твердом растворе $(\text{Y}_{0.89-x}\text{Yb}_{0.1}\text{Tm}_{0.01}\text{Ho}_x)\text{Al}_5\text{O}_{12}$ при возбуждении излучением 940 нм.

ИК-полос люминесценции Ho^{3+} может быть связано как с тривиальной реабсорбцией, так и с изменением при увеличении концентрации Ho^{3+} характера миграции энергии возбуждения по объему кристалла люминофора, в результате чего преимущественно оказываются заселенными низко расположенные по энергии метастабильные уровни ионов гольмия.

На рисунке 5 приведена зависимость интенсивности стоксовой ИК-люминесценции твердых растворов $(\text{Y}_{0.89-x}\text{Yb}_{0.1}\text{Tm}_{0.01}\text{Ho}_x)\text{Al}_5\text{O}_{12}$ в области 2,1 мкм от концентрации ионов гольмия. Характер указанной зависимости дает основания полагать, что в указанной системе при изменении концентрации ионов гольмия происходит совместное конкурирующее действие нескольких процессов, один из которых способствует усилению, а другие ослаблению стоксовой ИК-люминесценции ионов гольмия в $(\text{Y}_{0.89-x}\text{Yb}_{0.1}\text{Tm}_{0.01}\text{Ho}_x)\text{Al}_5\text{O}_{12}$ при ИК-возбуждении.

При низких концентрациях Ho^{3+} ($0 \leq x \leq 10^{-3}$) увеличение их содержания в твердом растворе приводит почти к пропорциональному росту интенсивности ИК-люминесценции в области 2,1 мкм, что объясняется симбатным увеличением количества поглощающих и излучающих ионов гольмия. При таких концентрациях гольмия скорость миграции возбуждения по ионам активатора невелика, поэтому роль процессов, которые приводят к тушению стоксовой ИК-люминесценции гольмия в области 2,1 мкм весьма незначительна. При дальнейшем увеличении концентрации ионов гольмия ($10^{-3} \leq x \leq 10^{-2}$) происходит значительное увеличение вероятности миграции энергии, а так же пространственное сближение возбужденных ионов гольмия 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 2,1 мкм замедляется при концентрации ионов гольмия $x = 0,01$ достигает своего максимального значения.

Так же значительное влияние концентрация ионов гольмия оказывает на соотношение и интенсивность других полос люминесценции, обусловленных оптическими переходами между уровнями ионов иттербия и тулия.

Поскольку предполагается, что энергия возбуждающего излучения в диапазоне 940 – 980 нм преобразуется в излучение в диапазоне 2000 – 2150 нм путем последовательной миграции энергии между уровнями ионов

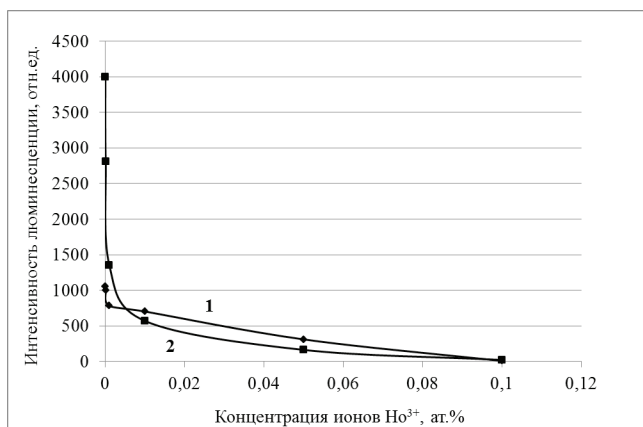


Рис.6. Зависимость интенсивности люминесценции в полосах 1) 1036 нм, 2) 1777 нм в твердом растворе $(\text{Y}_{0.89-x}\text{Yb}_{0.1}\text{Tm}_{0.01}\text{Ho}_x)\text{Al}_5\text{O}_{12}$ от концентрации ионов Ho^{3+} .

ионов гольмия на 0,0001 ат. % начинается существенное уменьшение интенсивности люминесценции в области 1 мкм. При дальнейшем увеличении концентрации ионов гольмия, спад кривой продолжается и достигает минимума при максимальной концентрации ионов гольмия. Аналогично, для полосы люминесценции в области 1777 нм, при нулевой концентрации ионов гольмия, интенсивность этой полосы люминесценции максимальна, и при увеличении концентрации ионов гольмия, интенсивность этой полосы люминесценции значительно снижается, и при максимальной концентрации ионов гольмия становится минимальной.

Такие зависимости свидетельствуют о высокой эффективности процессов безызлучательной миграции энергии возбуждения от излучательных уровней ионов иттербия и тулия на излучательные уровни ионов гольмия.

На основе анализа указанных зависимостей можно сделать вывод, что концентрация ионов гольмия вносит существенный вклад в общий характер люминесценции, интенсивность и соотношение полос люминесценции в твердых растворах $(\text{Y}_{0.89-x}\text{Yb}_{0.1}\text{Tm}_{0.01}\text{Ho}_x)\text{Al}_5\text{O}_{12}$. Также можно предположить, что наряду с процессом последовательной передачи энергии возбуждающего излучения через излучательные уровни ионов иттербия, тулия на ион гольмия, существует процесс прямой передачи энергии возбуждения с излучательного уровня иона иттербия на ион гольмия.

Согласно [2], максимальная энергия фонона в кристаллической решетке АИГ составляет 860 см^{-1} . Как известно [7], вероятность осуществления безызлучательных или излучательных процессов передачи энергии в неорганических матрицах во многом зависит от энергетического зазора ΔE между ближайшими уровнями и максимальной энергии фонона данной кристаллической решетке. Так, в случае, если ΔE составляет 2 – 4 энергии фонона, наиболее вероятными являются процессы безызлучательной передачи энергии. При больших значениях, наиболее вероятными оказываются процессы излучательной передачи энергии.

Таким образом, на основе вышеизложенного, а также с учетом данных о значении энергии штарковских компонент уровней ионов иттербия, тулия, гольмия в кристаллической решетке АИГ [4, 6], можно предположить,

что механизм люминесценции твердого раствора ($Y_{0.89-x}Yb_{0.1}Tm_{0.01}Ho_xAl_5O_{12}$) при ИК-возбуждении следующий:

При возбуждении твердых растворов указанного состава лазерным излучением с длиной волны 0,94 мкм, электрон на основном уровне иона Yb^{3+} $^2F_{7/2}$ поглощает фотон возбуждающего излучения и переходит в возбужденное состояние $^2F_{5/2}$, после чего следует передача энергии на уровень иона тулия 3H_5 . Разница энергий в между ближайшими штарковскими компонентами в данном случае составляет: $\Delta E = 10327 \text{ см}^{-1} - 8500 \text{ см}^{-1} = 1827 \text{ см}^{-1}$, что составляет 2,1 энергии фонона в решетке алюмоиттриевого граната. Это подтверждает, что в данном случае передача энергии осуществляется безызлучательно.

С уровня 3H_5 осуществляется безызлучательная многофононная релаксация на нижележащий уровень 3F_4 , в данном случае разница энергий между ближайшими штарковскими компонентами этих уровней составляет:

$\Delta E = 8500 \text{ см}^{-1} - 5700 \text{ см}^{-1} = 2800 \text{ см}^{-1}$, что составляет 3,2 энергии фонона в решетке АИГ, поэтому в данном случае преимущественно происходит безызлучательная передача энергии.

С уровня 3F_4 осуществляется излучательный переход $^3F_4 \rightarrow ^3H_6$, который обуславливает появление полос люминесценции в области 1,8 мкм, при этом разница энергий между ближайшими штарковскими компонентами этих уровней составляет: $\Delta E = 5700 \text{ см}^{-1} - 600 \text{ см}^{-1} = 5100 \text{ см}^{-1}$, что составляет 6 энергии фонона в решетке АИГ, поэтому в данном случае преимущественно происходит излучательная передача энергии.

Часть излученной энергии перепоглощается ионом Ho^{3+} , что приводит к переходу электронов из основного состояния 5I_8 в возбужденное состояние 5I_7 .

Это связано с тем, что люминесценция, обусловленная переходом в ионе тулия $^3F_4 \rightarrow ^3H_6$, и поглощение, приводящее к переходу $^5I_8 \rightarrow ^5I_7$ в ионе Ho^{3+} имеют некоторое перекрытие [3]. После заселения, таким образом, носителями заряда возбужденного уровня 5I_7 иона Ho^{3+} , с него совершается излучательный переход $^5I_7 \rightarrow ^5I_8$ с появлением полос люминесценции в области 2100 нм. При этом разница энергий между ближайшими штарковскими компонентами указанных уровней составляет: $\Delta E = 5303 \text{ см}^{-1} - 531 \text{ см}^{-1} = 4772 \text{ см}^{-1}$, что составляет 5,5 энергий фонона в кристаллической решетке АИГ, поэтому в данном случае, процесс излучательной передачи более вероятен.

В тоже время, существует вероятность миграции энергии возбуждающего излучения между ионами иттербия и гольмия. В таком случае с возбужденного состояния $^2F_{5/2}$ иона Yb^{3+} электроны переходят на уровень 5I_6 иона Ho^{3+} , при этом энергетический зазор между указанными уровнями составляет $\Delta E = 10327 \text{ см}^{-1} - 8954 \text{ см}^{-1} = 1373 \text{ см}^{-1}$, что составляет около 1,6 энергии фонона в кристаллической решетке АИГ, поэтому в данном случае переход электронов происходит безызлучательно.

Часть электронов с уровня 5I_6 безызлучательно переходят на уровень 5I_7 с последующей люминесценцией, обусловленной переходом $^5I_7 \rightarrow ^5I_8$ и появлением полос люминесценции в области 2100 нм.

Часть электронов с уровня 5I_6 иона Ho^{3+} переходит на уровень 3H_5 иона Tm^{3+} , после чего происходит безызлучательный переход в ионе тулия $^3H_5 \rightarrow ^3F_4$, и с уровня 3F_4 электроны переходят на уровень 5I_7 иона Ho^{3+} , откуда совершается переход $^5I_7 \rightarrow ^5I_8$ с появлением полос люминесценции в области 2100 нм.

Заключение

Проведен синтез концентрационных серий полидисперсных твердых растворов $(Y_{1-x-y-z}Yb_xTm_zHo_x)_3Al_5O_{12}$, изучены их спектры люминесценции. Показано, что концентрация ионов гольмия в данной системе сильно влияет на интенсивности основных полос люминесценции. Построены графики зависимостей интенсивности люминесценции от концентрации ионов гольмия, и на основе их анализа предложена оптимальная концентрация ионов гольмия, обеспечивающая максимальную интенсивность люминесценции в области 2000 – 2150 нм при возбуждении лазерным излучением в области 940 нм. Таким оптимальным составом является твердый раствор $(Y_{0.88}Yb_{0.1}Tm_{0.01}Ho_{0.01})_3Al_5O_{12}$. Предложены механизмы люминесценции, приводящие к преобразованию энергии возбуждения из диапазона 940 нм в диапазон 2000 – 2150, а также к появлению сопутствующих полос люминесценции.

Литература

1. E.I. Pozdnyakov. Vestnik of North-Caucasian Federal University. **2** (35), 113 (2013). (In Russian) [Е.И. Поздняков. Вестник Северо-Кавказского федерального университета. **2** (35), 113 (2013)].
2. Susanne T. Fredrich-Thornton. Nonlinear Losses in Single Crystalline and Ceramic Yb: YAG Thin-Disk Lasers. Doctoral dissertation. / 2010, Hamburg.
3. A. Yuen Tsang. Optics express. **16** (14), 10690 (2008);
4. V.I. Zhekov. Laser Physics. **8** (5), 955 (1998).
5. L.X. Yi, S.Y. Wang, G.N. Chen. Optical Materials. **31**, 1586 (2009).
6. Amitava Patra, Sujata Saha, Marcio A.R.C. Alencar. Chemical Physics Letters. **407**, 477 (2005).
7. G. Dominiak-Dzik, W. Ryba-Romanowski, R. Lisiecki, I. Foldvari, E. Beregi. Optical Materials. **31**, 989 (2009).