

УДК 535.37

ВЛИЯНИЕ КОМПЛЕКСОВ ЭРБИЯ НА АНТИСТОКСОВУЮ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЮ КЕРАМИКИ $Y_2O_3S:Er$

© 2023 г. А. Н. Грузинцев*

*Институт проблем технологии микроэлектроники и особочистых материалов
Российской академии наук, ул. Академика Осипьяна, 6, Черноголовка, Московская обл., 142432 Россия*

**e-mail: gran@iptm.ru*

Поступила в редакцию 12.10.2022 г.

После доработки 13.12.2022 г.

Принята к публикации 14.12.2022 г.

Изучены спектры свечения и времена затухания видимой фотолюминесценции керамики $Y_2O_3S:Er$ (1 ат. %) при различной длине волны ИК-оптической импульсной накачки. Показано, что видимая антистоксовая люминесценция материала, легированного эрбием, связана с изолированными ионами Er^{3+} или комплексами ионов эрбия. Определены характерные спектры свечения комплексов и изолированных центров эрбия. Разработан метод селективной временной регистрации люминесценции для разделения вкладов разных центров эрбия в антистоксовое свечение $Y_2O_3S:Er$.

Ключевые слова: антистоксовая люминесценция, ионы и комплексы эрбия

DOI: 10.31857/S0002337X23040012, **EDN:** GLLXPT

ВВЕДЕНИЕ

Процессы преобразования нескольких фотонов в один фотон большей энергии приводят к антистоксовой фотолюминесценции (ФЛ) с участием многоуровневых редкоземельных ионов в материалах с малой безызлучательной рекомбинацией [1–3]. Ионы эрбия имеют множество излучательных переходов в ИК- и в видимой области спектра и наиболее часто используются в антистоксовых люминофорах [4]. Использование оксосульфидов иттрия в качестве матрицы перспективно из-за высокой прозрачности, высокой химической стойкости, большой температуры плавления и малой энергии фононов этого материала [5, 6]. Наличие редкоземельного иттрия в кристаллической решетке соединения $Y_2O_3S:Er$ облегчает внедрение больших концентраций примеси эрбия без необходимости компенсации заряда.

Повышение эффективности антистоксовой люминесценции требует использования кристаллических матриц с малой энергией фононов, редкоземельных элементов (РЗЭ) с большими временами жизни метастабильных возбужденных состояний и сечением поглощения этими возбужденными состояниями в ИК-области спектра. Вместе с тем, вероятность люминесценции в видимой области с высоколежащих состояний должна быть большой. Имеются два механизма дальнейшего возбуждения метастабильных возбужденных состояний РЗЭ: за счет оптического поглощения второго ИК-фотона и за счет безызлучательной передачи

энергии от другого возбужденного иона РЗЭ (например, Er^{3+}) [7–9]. Во втором случае расстояние между двумя возбужденными ионами должно быть менее 2 нм, что требует высокой концентрации РЗЭ в кристалле и больших интенсивностей ИК-возбуждения. Для антистоксовой люминесценции при малых интенсивностях ИК-возбуждения и малых концентрациях примеси первый механизм является преобладающим, но он требует резонансного совпадения энергий первого и второго фононов с энергетическими расстояниями между уровнями РЗЭ [10, 11]. В данной работе мы предлагаем экспериментальный метод разделения спектров антистоксовой люминесценции, возникающей при поглощении второго фотона и при безызлучательном переносе энергии от второго возбужденного иона.

Цель настоящей работы – исследование влияния различных центров свечения эрбия (изолированных или комплексных) на спектры и кривые затухания антистоксовой ФЛ керамики $Y_2O_3S:Er$. Достижение результата потребовало использования оригинальной методики возбуждения антистоксовой люминесценции перестраиваемым по частоте импульсным ИК-лазером с временным разрешением при регистрации спектров. В результате обнаружен и разделен спектральный вклад в значительную интенсивность антистоксовой люминесценции как изолированных, так и комплексов ионов эрбия в $Y_2O_3S:Er$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследовали люминофоры состава $Y_{1.99}Er_{0.01}O_2S$, полученные методом твердофазного синтеза при взаимодействии оксидов иттрия, эрбия, а также серы. Для удобства измерений порошкообразный материал был получен в виде таблеток диаметром 20 мм методом холодного прессования с последующим отжигом в инертной (аргон) атмосфере при 1100°C в течение 1 ч [12]. Концентрацию примеси определяли по начальной смеси оксидов. Параметры кристаллической решетки и содержание различных фаз в конечном соединении контролировали методами рентгеновской дифракции. Спектры ФЛ регистрировались при возбуждении перестраиваемым импульсным титан-сапфировым лазером с длительностью импульса 6 нс. Люминесценция образца поступала в оптический волновод, расположенный под углом 45° к его поверхности на расстоянии 10 мм от нее, и анализировалась с помощью спектрометра МДР-6, фотоприемника ФЭУ-106 и цифрового осциллографа USB-1402, сопряженного с компьютером. При регистрации спектров возбуждения ФЛ использовалась лампа накаливания, длина волны на спектрометре МДР-6 фиксировалась на соответствующей полосе ФЛ, а длина волны возбуждения на втором монохроматоре МДР-12 варьировалась в диапазоне видимых или инфракрасных длин волн. Все измерения образцов осуществлялись при комнатной температуре (300 К) со спектральным разрешением не хуже 0.1 нм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Ранее [11] для соединения $Y_2O_3S:Er$ наблюдали широкие полосы поглощения в ИК-областях спектра от 900 до 1000 нм и от 1500 до 1600 нм. Можно предположить, что неоднородное уширение этих линий обусловлено взаимодействием ионов эрбия между собой и с дефектами кристаллической решетки. Использование селективного лазерного возбуждения перестраиваемым титан-сапфировым лазером антистоксовой люминесценции в зеленой (рис. 1) и красной (рис. 2) областях дает возможность варьировать вклад тех или иных центров свечения в спектры ФЛ. Характерным является присутствие нескольких линий свечения ионов эрбия при 530 и 550 нм, обусловленных переходами электронов соответственно с уровней $^2H_{11/2}$ и $^4S_{3/2}$ на основной уровень $^4I_{15/2}$ [13]. Тонкая структура спектров обусловлена спин-орбитальным взаимодействием и расщеплением кристаллическим полем. Отличием коротковолнового возбуждения с длиной волны лазера 920 нм от стандартного 980 нм является появление дополнительного пика ФЛ 544 нм (рис. 1). Для красной антистоксовой люминесценции при возбуждении

920 нм появляется дополнительный пик 648 нм в области электронных переходов $^4F_{9/2} - ^4I_{15/2}$ (рис. 2).

На рис. 3 представлены кривые затухания антистоксовой зеленой и красной ФЛ, измеренные при импульсном инфракрасном возбуждении 920 и 980 нм. Методом наименьших квадратов было определено наличие двух экспонент в затухании интенсивностей свечения, которые могут быть выражены следующими формулами:

$$I(t) = a \exp(-t/550) + b \exp(-t/3600) \quad (1)$$

для зеленой полосы 556 нм (кривые 1 и 2),

$$I(t) = c \exp(-t/1450) + d \exp(-t/3600) \quad (2)$$

для красной полосы 671 нм (кривые 3 и 4). Здесь соотношения интенсивностей быстрой и медленной составляющих a/b и c/d зависят от длины волны возбуждения (рис. 3). Так, для кривой 1 $a/b = 0.96$, для кривой 2 $a/b = 1.39$, для кривой 3 $c/d = 1.1$ и для кривой 4 $c/d = 1.40$. Наличие двух экспонент на кривых затухания говорит об участии двух механизмов возбуждения антистоксовой люминесценции в соединении $Y_2O_3S:Er$. Первая, быстрая, экспонента возникает при оптическом последовательном поглощении двух ИК-фотонов с релаксацией возбуждения в $^4S_{3/2}$ -состояние для зеленой и $^4F_{9/2}$ -состояние для красной люминесценции ионов эрбия. Далее электроны из этих состояний рекомбинируют с временами жизни 550 и 1450 мкс соответственно в основное состояние $^4I_{15/2}$ [14]. Медленная экспонента возникает при безызлучательном сложении энергий двух возбужденных $^4I_{13/2}$ -состояний ионов эрбия, и время затухания последующего видимого свечения равно половине времени жизни этих состояний $\tau/2 = 3600$ мкс. Дело в том, что интенсивность этой части антистоксовой люминесценции пропорциональна квадрату заселенности $N^2(t)$ метастабильных состояний $^4I_{13/2}$:

$$I = \beta N^2(t) = \beta \exp(-2t/\tau). \quad (3)$$

Интересно отметить рост на начальном участке кривых затухания красной антистоксовой ФЛ 671 нм (рис. 3). Это обусловлено тем, что при оптическом и безызлучательном механизмах возбуждения вначале идет заброс электронов на высоколежащее $^4F_{7/2}$ -состояние эрбия с последующей рекомбинацией на более низкие возбужденные состояния [15, 16]. Именно эта довольно медленная рекомбинация на красные уровни $^4F_{9/2}$ с верхних уровней энергии дает первоначальный рост интенсивности красного свечения на кривых затухания 3 и 4 (рис. 3). На уровне зеленой люминесценции $^4S_{3/2}$ эта рекомбинация происходит существенно быстрее, поэтому мы ее не видим в эксперименте. Таким образом, выделение двух экспонент на кривой затухания антистоксовой ФЛ позволяет разделить вклад двухфотонного и безызлучательного механизмов ее возбуждения.

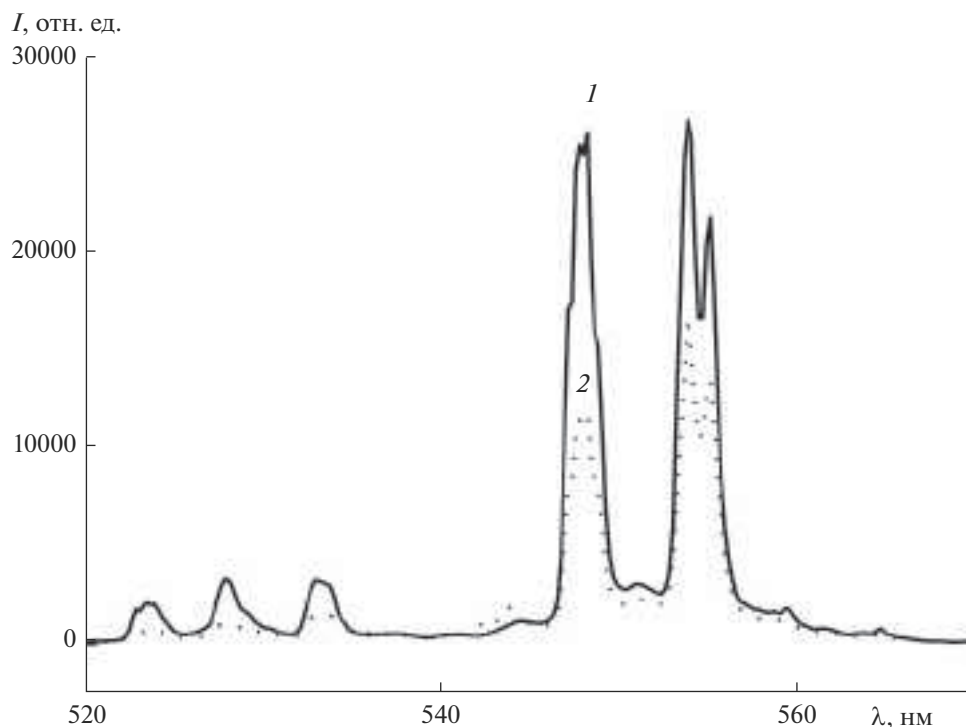


Рис. 1. Спектры зеленой антистоксовой ФЛ образцов $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Er}$ (1 ат. %) при возбуждении лазером с длиной волны 980 (1), 920 нм (2) ($T = 300 \text{ K}$).

Приведенные выше данные для соотношений a/b и c/d свидетельствуют о том, что при возбуждении лазером с длиной волны 920 нм эти вклады приблизительно равны, а при возбуждении лазером с длиной волны 980 нм двухфотонный оптический механизм возбуждения в 1.4 раза сильнее безызлучательного переноса энергии между двумя ионами эрбия. В общем случае ширина полосы ИК-возбуждения при оптическом механизме антистоксовой люминесценции всегда уже аналогичной полосы при безызлучательном механизме из-за возможного участия в последнем фононов кристалла. На кривых затухания ФЛ в быстрой части излучают как изолированные ионы эрбия, так и их комплексы. В медленной части излучают близко расположенные ионы или комплексы ионов эрбия, поскольку только в них может происходить безызлучательный переход (суммирование) энергии метастабильных состояний.

Для зеленой ФЛ, затухающей согласно выражению (1), мы регистрировали спектр при задержке 500 и 3500 мкс (рис. 4). Отличиями кривых 2 и 4 с медленной задержкой являются новый явно выраженный пик с длиной волны 543 нм и уменьшение вклада трех пиков в области 530 нм, связанных с переходами $^2H_{11/2} - ^4I_{15/2}$. Для красной ФЛ, затухающей согласно выражению (2), мы регистрировали спектр при задержке 1500 и 3500 мкс (рис. 5). На кривой 4 с медленной задержкой и

возбуждением 980 нм появляется новый пик с длиной волны 648 нм, а для возбуждения 920 нм (рис. 5, кривая 2) спектр антистоксовой красной ФЛ сильно отличается по положению всех пиков тонкого расщепления.

Чтобы понять эти особенности, нужно заметить (см. выше), что при возбуждении 920 нм и медленном затухании мы регистрируем только свечение комплексов без изолированных ионов эрбия. Для понимания образования комплексов эрбия в соединении $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Er}$ надо учитывать, что ионы Er^{3+} электронейтральны по отношению к ионам иттрия, на месте которых они расположены в кристаллической решетке. Поэтому между ионами эрбия отсутствует отталкивающее кулоновское взаимодействие и при малых расстояниях возникает притягивающее обменное взаимодействие. Последнее довольно короткодействующее и требует расположения эрбия в ближайших узлах кристаллической решетки. При таком близком положении излучающих центров происходит изменение взаимного расположения энергетических уровней электронов эрбия и трансформация спектров свечения (рис. 4 и 5) [17]. Но именно комплексы близкорасположенных ионов имеют большую вероятность безызлучательного переноса возбуждения в антистоксовой люминесценции и регистрируются при больших временах послесвечения и длине волны возбуждения 920 нм (кривые 2 на рис. 4 и 5). Видно

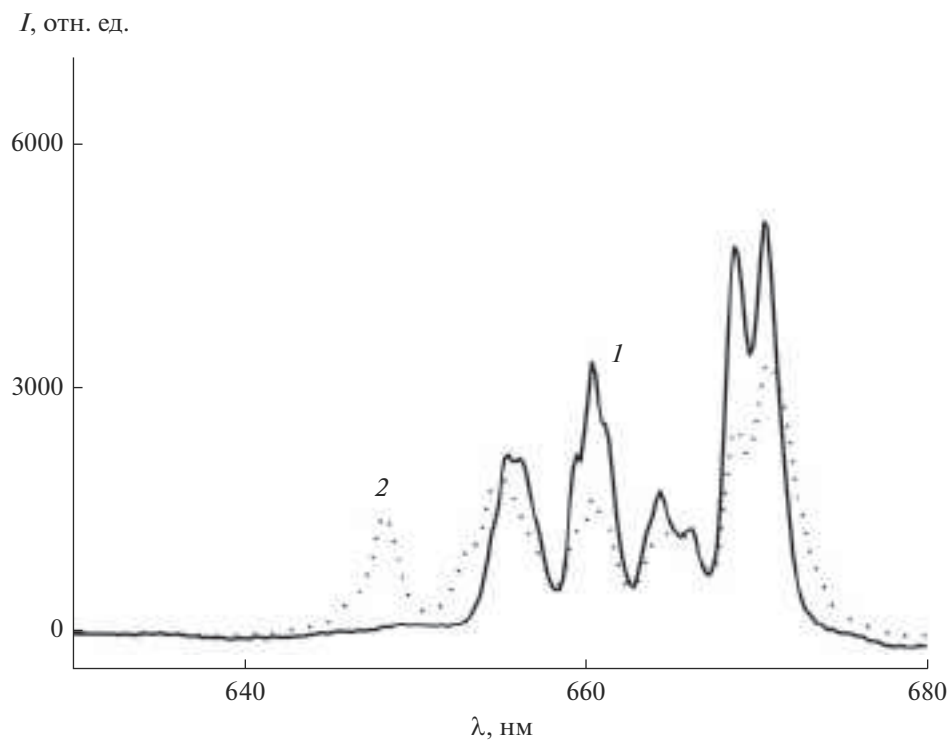


Рис. 2. Спектры красной антистоксовой ФЛ образцов $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Er}$ (1 ат. %) при возбуждении лазером с длиной волны 980 (1), 920 нм (2) ($T = 300 \text{ K}$).

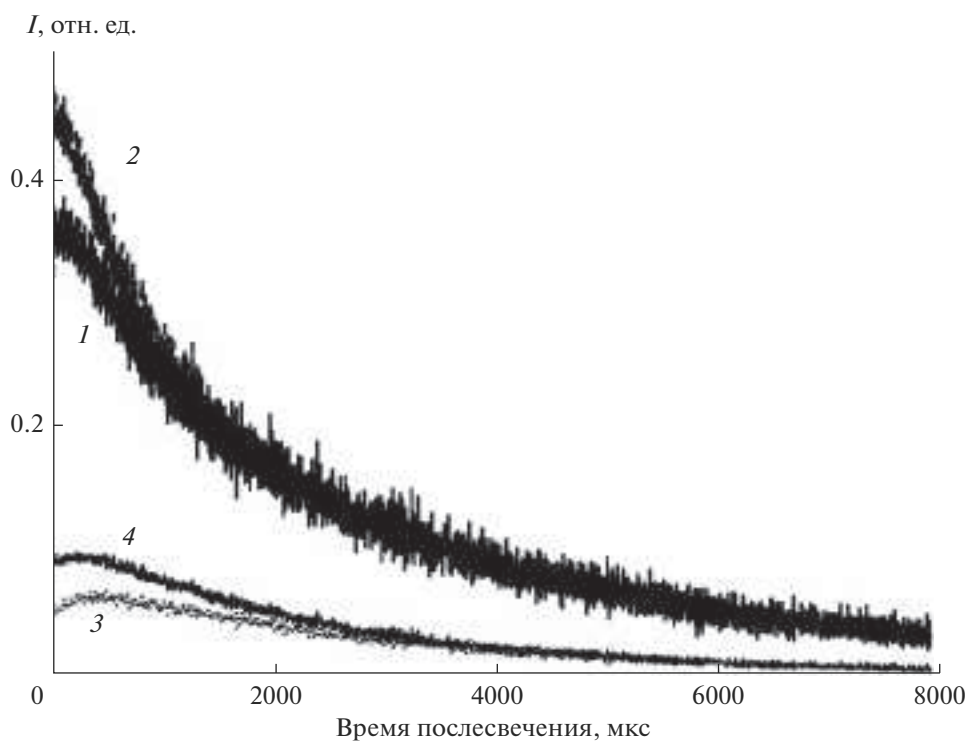


Рис. 3. Кривая затухания люминесценции 556 нм соединения $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Er}$ (1 ат. %) при возбуждении лазером 920 (1), 980 нм (2), а также люминесценции 671 нм при возбуждении лазером 920 (3), 980 нм (4) ($T = 300 \text{ K}$).

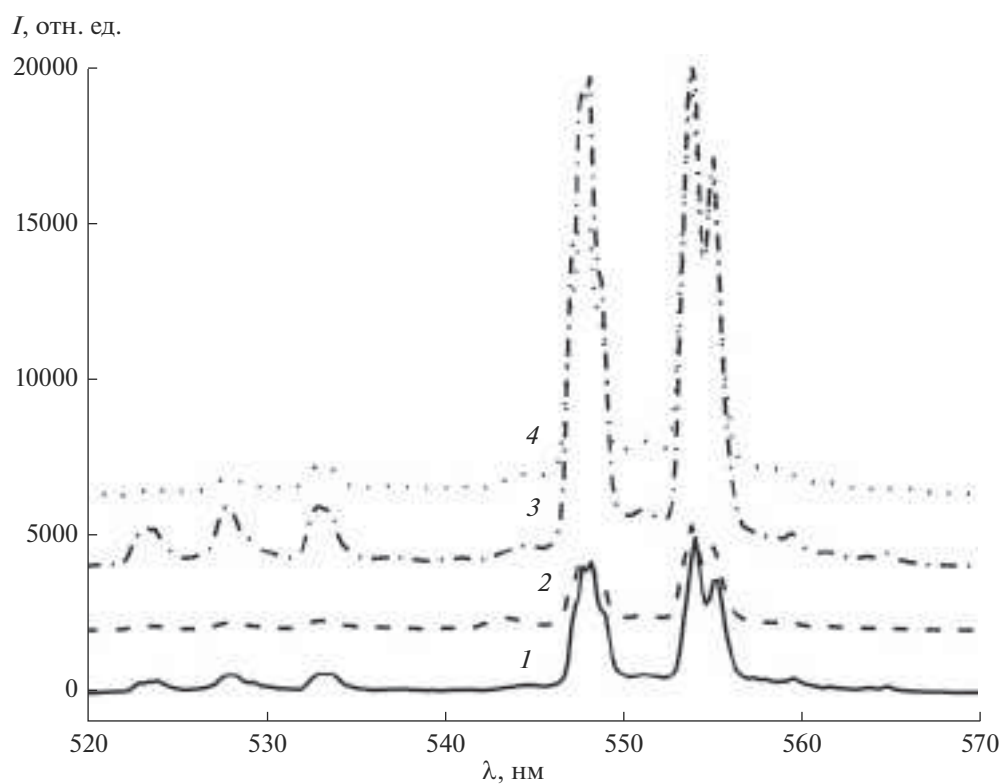


Рис. 4. Спектры зеленой антистоксовой ФЛ образцов $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Er}$ при задержке 500 (1), 3500 мкс (2) для возбуждения лазером 920 нм и при задержке 500 (3), 3500 мкс (4) для возбуждения лазером 980 нм ($T = 300 \text{ K}$).

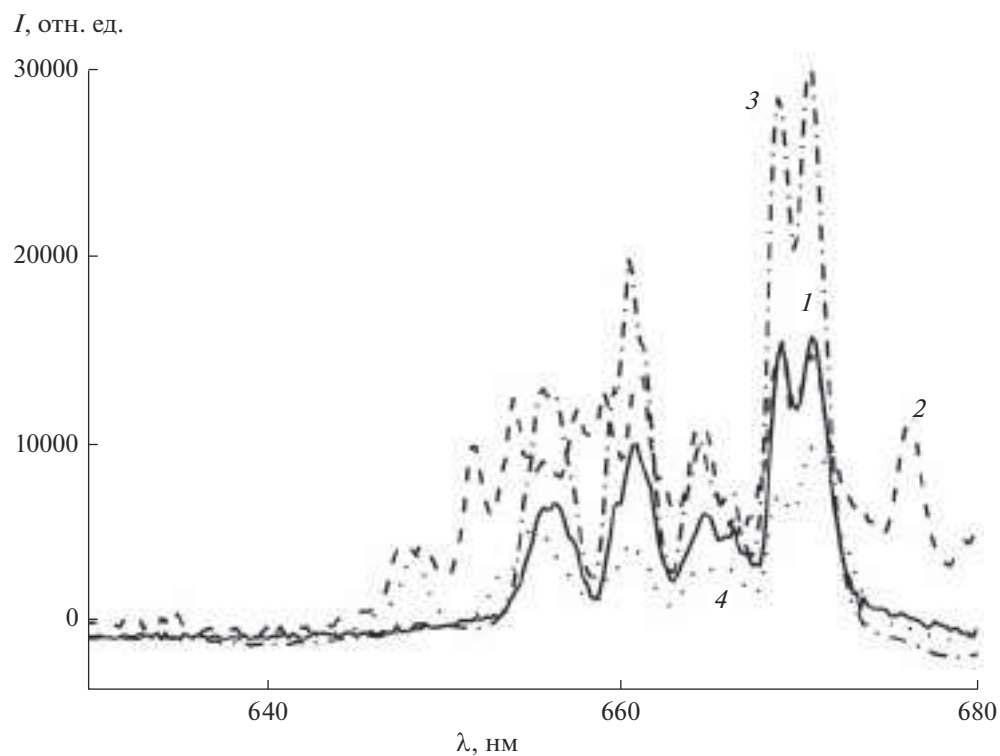


Рис. 5. Спектры красной антистоксовой ФЛ образцов $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Er}$ при задержке 1500 (1), 3500 мкс (2) для возбуждения лазером 920 нм и при задержке 1500 (3), 3500 мкс (4) для возбуждения лазером 980 нм ($T = 300 \text{ K}$).

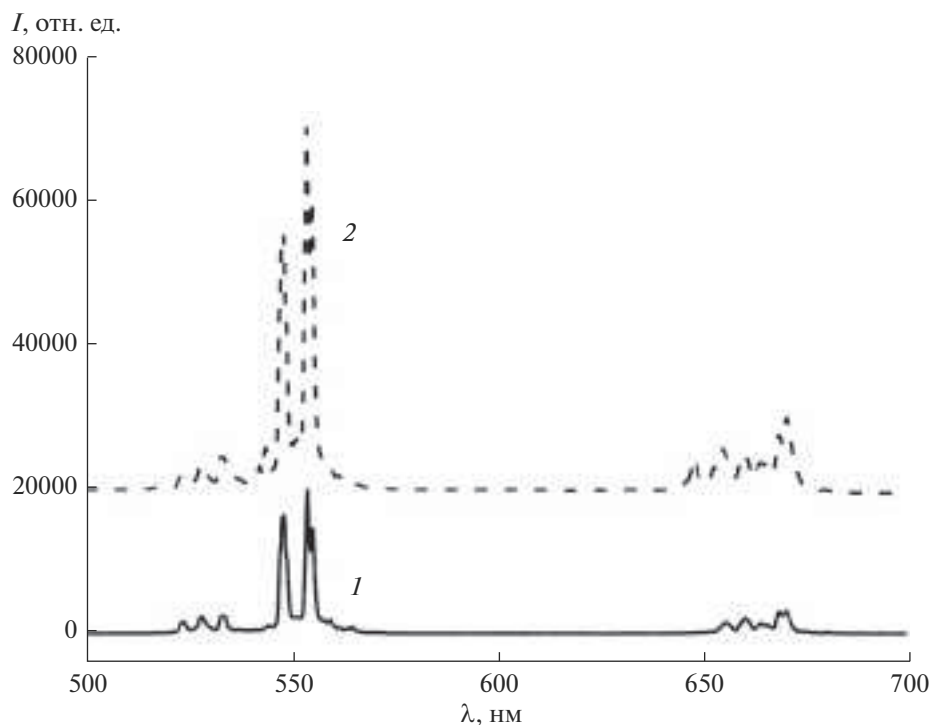


Рис. 6. Спектры видимой антистоксовой ФЛ образцов $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Er}$ (1 ат. %) с быстрым (1) и медленным (2) охлаждением после отжига в парах аргона при возбуждении лазером 980 нм ($T = 300$ К).

отличие спектров антистоксовой ФЛ комплексов и изолированных ионов, вклад которых в свечение велик при малых временах послесвечения и длине волны возбуждения 980 нм (кривые 3 на рис. 4 и 5).

Заметим, что все исследованные выше образцы $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Er}$ довольно быстро (за 15 мин) охлаждались после отжига керамики в атмосфере аргона при температуре 1100°C. Один из образцов специально охлаждали медленно (в течение 6 ч) с постепенным равномерным понижением температуры. Инертная атмосфера использовалась для подавления изменения состава оксосульфида иттрия в процессе отжига, а медленное охлаждение увеличивало вероятность образования комплексов близкорасположенных ионов эрбия [18, 19], т. к. именно высокая температура вызывает термический распад этих комплексов и диффузию изолированных ионов Er^{3+} на среднестатистическое расстояние друг от друга.

На рис. 6 представлены спектры видимой антистоксовой ФЛ $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Er}$ при быстром (кривая 1) и медленном (кривая 2) охлаждении после отжига для ИК-возбуждения 980 нм. В данном случае спектры регистрировались без временного разрешения, интегрально по всему контуру затухания. Метод регистрации позволял детектировать одновременно комплексы и изолированные ионы эрбия. Наблюдается большее число полос свечения для медленно

охлажденных образцов, что связано с образованием комплексов близкорасположенных ионов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом твердофазного синтеза в атмосфере серы из оксидов РЗЭ получены порошкообразные люминофоры состава $\text{Y}_{1.99}\text{Er}_{0.01}\text{O}_2\text{S}$. Изучена структура, проведен анализ спектров антистоксовой ФЛ данного соединения при селективном импульсном лазерном возбуждении в различные моменты послесвечения.

Показано, что антистоксовая люминесценция оксосульфида иттрия, легированного эрбием, имеет большую интенсивность за счет двух механизмов возбуждения: последовательного поглощения двух одинаковых фотонов инфракрасной подсветки и безызлучательного переноса энергии от одного иона эрбия к другому. Определены разные времена затухания антистоксовой ФЛ для этих механизмов возбуждения видимого свечения люминофора $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Er}$ (1 ат. %). При двухфотонном возбуждении люминесценция затухает быстрее, чем при безызлучательном переносе энергии (рис. 3).

Обнаружено появление антистоксовой зеленой и красной люминесценции при участии двух типов эрбийсодержащих центров свечения: изолированных ионов и комплексов из близкорасположенных ионов. Основной эффект в изменении

спектров ФЛ для разной энергии возбуждающих ИК-фотонов обусловлен изменением относительного вклада в люминесценцию этих различных центров от 1 до 1.5 (рис. 4 и 5).

Возможность формирования большого числа комплексов эрбия возникает из-за его изоэлектронной структуры с замещаемым иттрием в кристаллической решетке. Электрическая нейтральность примеси дает возможность эрбию локализоваться в ближайших узлах решетки и связываться в комплексы за счет обменного короткодействующего взаимодействия.

Показана возможность увеличения числа комплексных центров свечения при медленном охлаждении люминофора после высокотемпературного отжига. Естественным образом при этом меняются и спектры антистоксовой ФЛ материала (рис. 6). Увеличивается не только интенсивность, но и полуширина полос видимой люминесценции, что усиливает визуализацию ИК-света комплексами эрбия.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания № 075-00706-22-00.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Yu Y., Wang P., How Z. Influence of Yb Concentration on Upconversion Luminescence of Ho // Opt. Commun. 2011. V. 284. P. 1053–1056.
<https://doi.org/10.1016/j.optcom.2010.10.042>
2. Meijerink A., Martin-Rodriguez R. Infrared to Near-Infrared and Visible Upconversion Mechanisms in LiYF₄: Yb, Ho // J. Lumin. 2014. V. 147. P. 154–161.
<https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2013.11.008>
3. Pavlov V.V., Kazakov B.N., Lovchev A.V. Luminescence Kinetics of an Y_{0.8}Yb_{0.2}F₃:Tm Solid Solution Crystal // JETP Lett. 2014. V. 100. № 1. P. 11–15.
<https://doi.org/10.7868/S0370274X14130037>
4. Voroshilov I.V., Lebedev V.A., Ignatiev B.V., Gavrilenko A.N., Isaev V.A., Pisarenko V.F. Optical Properties of CaGd₄Si₃O₁₃ (CGS) Crystals with Er³⁺ Used as 1.5 μm Laser Material // J. Phys.: Condens Matter. 2000. V. 12. № 18. P. L287–L292.
<https://doi.org/10.1088/0953-8984/12/18/101>
5. Георгобиани А.Н., Грузинцев А.Н., Бартхоу К., Беналул П. Инфракрасная люминесценция соединений Y₂O₃:Er³⁺ и Y₂O₃:Er³⁺ // Неорган. материалы. 2004. Т. 40. № 8. С. 963–968.
6. Георгобиани А.Н., Грузинцев А.Н., Никифорова Т.В., Бартхоу К., Беналул П. Люминесцентные свойства соединений Y₂O₃:Er³⁺ // Неорган. материалы. 2002. Т. 38. № 10. С. 1199–1020.
7. Auzel F. Upconversion and Anti-Stokes Processes with f and d Ions in Solids // Chem. Rev. 2004. V. 104. P. 139–174.
<https://doi.org/10.1021/cr020357g>
8. Voroshilov I.V., Lebedev V.A., Gavrilenko A.N., Ignatiev B.V., Isaev V.A., Shestakov A.V. Study of Yb³⁺–Yb³⁺ and Yb³⁺–Ce³⁺ Energy Transfer in Yb,Ce:CaGd₄Si₃O₁₃ (Yb,Ce:CGS) Crystals // J. Phys.: Condens Matter. 2000. V. 12. № 12. P. L211–L215.
<https://doi.org/10.1088/0953-8984/12/12/101>
9. Lebedev V.A., Voroshilov I.V., Ignatiev B.V., Gavrilenko A.N., Isaev V.A., Shestakov A.V. Spectroscopy of Ytterbium in Gd₄CaO(SiO₄)₃ (CGS) // J. Lumin. 2000. V. 92. № 1–2. P. 139–144.
[https://doi.org/10.1016/S0022-2313\(00\)00234-9](https://doi.org/10.1016/S0022-2313(00)00234-9)
10. Lebedev V.A., Pisarenko V.F., Chuev Yu.M., Perfilin A.A., Avanesov A.G., Zhorin V.V., Okhrimchuk A.G., Shestakov A.V. Study of Energy Transfer from Yb³⁺ to Er³⁺ in Rare-Earth Silicates and Borates // J. Lumin. 1997. V. 72–74. P. 942–944.
[https://doi.org/10.1016/S0022-2313\(97\)00036-7](https://doi.org/10.1016/S0022-2313(97)00036-7)
11. Грузинцев А.Н. Возбуждение антистоксовой люминесценции керамики Y₂O₃:Er с участием метастабильного состояния ⁴I_{13/2} ионов эрбия // Неорган. материалы. 2022. Т. 58. № 4. С. 407–413.
<https://doi.org/10.31857/S0002337X22040054>
12. Lakyashin K.E., Ishchenko A.V. Synthesis and Optical Properties of YAG:Ce Ceramics with a High Cerium Concentration // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. № 8. P. 1203–1211.
<https://doi.org/10.1134/S0036023621080131>
13. Грузинцев А.Н., Каримов Д.Н. Двухфотонное возбуждение антистоксовой фотолюминесценции кристаллов Ca_{1-x}Er_xF_{2+x} // ФТТ. 2017. Т. 59. № 1. С. 116–120.
<https://doi.org/10.21883/FTT.2017.01.4396.212>
14. Pollnau M., Jackson S.D. Erbium 3-mkm Fiber Lasers // IEEE J. Select. Top. Quantum Electron. 2001. V. 7. № 1. P. 30–42.
15. Грузинцев А.Н. Оптическая модуляция антистоксовой люминесценции кристаллов CaF₂:Er // Неорган. материалы. 2020. Т. 56. № 7. С. 801–807.
<https://doi.org/10.3131857/S0002337X20070064>
16. Каминский А.А. Спектроскопия кристаллов. М.: Наука, 1975. 122 с.
17. Ying Tian, Yao Fu, Mingming Xing, Xixian Luo. Upconversion Luminescence Properties of Y₂O₃:Yb, Er and Y₂O₃:Yb, Er Nanoparticles Prepared by Complex Precipitation // J. Nanomater. 2015. V. 1. P. 51–58.
<https://doi.org/10.1155/2015/103689>
18. Moskvitina E.A., Vorobiev V.A. IR-Emitting Luminescent Properties of CaNb₂O₆:Yb,Er,Ho // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. № 6. P. 938–942.
<https://doi.org/10.1134/S0036023621060140>
19. Veselova V.O., Yurlov I.A., Egrysheva A.V. Synthesis and Luminescent Properties of Nanocrystalline (1 – x)ZrO₂ – xEr₂O₃ (x = 0.015–0.5) Solid Solutions // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 65. № 9. P. 1298–1303.
<https://doi.org/10.1134/S0036023620090211>