

УДК 535.37; 544.778.4

## Люминесценция эрбия в порошках $(Y, Er, Yb)_3Al_5O_{12}$

© 2019 г. Л. С. Хорошко\*, Н. В. Гапоненко\*, ДОКТОР ФИЗ.-МАТ. НАУК;  
М. В. Руденко\*, К. С. Сукалин\*, А. В. Мудрый\*\*, КАНД. ФИЗ.-МАТ. НАУК;  
Ю. В. Радюш\*\*, КАНД. ФИЗ.-МАТ. НАУК

\*Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, Минск, Беларусь

\*\*Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси по материаловедению, Минск, Беларусь

E-mail: nik@nano.bsuir.edu.by

Поступила в редакцию 12.09.2018

DOI:10.17586/1023-5086-2019-86-02-74-78

В работе исследована стоксова и антистоксова люминесценция (ап-конверсия) эрбия в порошках алюмоиттриевых гранатов с различной концентрацией эрбия, а также солегированных эрбием и иттербием, синтезированных золь-гель методом с использованием многостадийной термообработки. Установлено, что фазовый состав полученных порошков соответствует кристаллической структуре граната. Для всех порошков зарегистрирована интенсивная стоксова люминесценция с максимумом 1,53 мкм, обусловленная электронным переходом  $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ , и антистоксова люминесценция с наиболее интенсивной полосой в области 0,65–0,69 мкм, связанной с переходом  $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  ионов  $Er^{3+}$ . Наибольшая интенсивность стоксовой люминесценции наблюдается для максимального рассматриваемого замещения иттрия эрбием, что соответствует стехиометрии  $Y_{1,5}Er_{1,5}Al_5O_{12}$ . Наибольшая интенсивность антистоксовой люминесценции — для самой низкой концентрации эрбия и при солегировании иттербием со стехиометриями  $Y_{2,71}Er_{0,29}Al_5O_{12}$  и  $Y_2Er_{0,5}Yb_{0,5}Al_5O_{12}$ , соответственно.

**Ключевые слова:** люминесценция, эрбий, ап-конверсия, алюмоиттриевый гранат, золь-гель метод.

**Коды OCIS:** 160.2540, 190.7220, 260.3060, 260.3800.

### ВВЕДЕНИЕ

Ксерогели и композиты, содержащие в качестве легирующей добавки ионы эрбия  $Er^{3+}$ , являются перспективными материалами для ряда оптических приложений благодаря переходам  $4f$ -электронов  $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  трёхвалентного эрбия, соответствующим длине волны 1,54 мкм в различных матрицах [1–3]. Ионы  $Er^{3+}$  обладают сложной системой энергетических уровней, для которой реализуются различные виды ионного взаимодействия — ап-конверсия и кросс-релаксация. Так при возбуждении излучением с длинами волн 980 нм и 1,5 мкм можно наблюдать антистоксову люминесценцию эрбия (ап-конверсию) в видимой области спектра [1, 4, 5]. Для повышения эффективности возбуждения эрбия излучением с длиной волны 980 нм применяют солегирование эрбием и иттербием. Способность эрбия к ап-конверсии также является перспективной для повышения эффективности кремниевых солнечных элементов за счёт поглощения неэффективного инфракрасно-

го (ИК) излучения с длинами волн более 1100 нм, и преобразования его в видимый свет [4, 5]. Напротив, для лазеров и оптических усилителей, для которых достигается инверсия заселённости первого возбужденного состояния  $^4I_{15/2}$ , ап-конверсия является нежелательным явлением, для сведения к минимуму которого развивают, в частности, технологии уменьшения кластеризации эрбия [1]. Для формирования легированных эрбием люминофоров в виде плёнок, стёкол и порошков применяют ряд технологий, среди которых можно выделить золь-гель синтез, отличающийся более низкими температурами образования основной фазы по сравнению с твёрдофазным спеканием и меньшей трудоёмкостью и стоимостью по сравнению с методиками вакуумного распыления.

В данной работе исследовались стоксова и антистоксова люминесценция ионов эрбия в порошках алюмоиттриевого граната с различной концентрацией эрбия и добавлением иттербия, сформированных золь-гель методом.

## ЭКСПЕРИМЕНТ

Для исследования люминесценции эрбия золь-гель методом были синтезированы порошки алюмоиттриевого граната с различной концентрацией эрбия и добавлением иттербия. Концентрации компонентов порошков подбирались таким образом, чтобы соблюдалось соотношение  $(Y, Er, Yb):Al:O = 3:5:12$ , соответствующее стехиометрии алюмоиттриевого граната. На первом этапе синтеза азотнокислые соли алюминия и иттрия последовательно растворяли в спиртовом растворе лимонной кислоты. Азотнокислые соли эрбия и иттербия растворяли в водно-спиртовой смеси, после чего полученные растворы смешивали. Готовые золи подвергали многостадийной термообработке в интервале от 200 до 1000 °С с шагом 200 °С и продолжительностью каждой стадии 2 ч. В результате сформировали 4 типа порошков (табл.).

Рентгенофазовый анализ легированных лантаноидами порошков алюмоиттриевого граната проводили на автоматизированном дифрактометре ДРОН-3 в монохроматизированном  $CuK_{\alpha}$ -излучении. Запись рентгеновских дифракционных спектров осуществляли в области углов  $2\theta \approx 15^{\circ}-60^{\circ}$  по точкам с шагом  $0,04^{\circ}$  и экспозицией 2 с.

Для регистрации спектров стоксовой люминесценции порошков использовали однолучевой дифракционный монохроматор МДР-23У с фокусным расстоянием зеркального объектива  $f \approx 0,6$  м, оснащённый дифракционной решёткой 600 штр/мм. Возбуждение фотолюминесценции в образцах проводили твёрдотельным лазером с диодной накачкой DPSS серии KLM-532/h-500 на длине волны 532 нм с мощностью до 500 мВт (ЗАО «Оптроник», Россия), что соответствует эффективному возбуждению люминесценции эрбия на 1,53 мкм [2]. Возбуждение антистоксовой (ап-конверсионной) люминесценции в образцах осуществляли сфокусированным излучением лазерного диода на длине волны 979 нм с мощностью 200 мВт в непрерывном режиме. Длина волны этого излучения соответствует полосе поглощения при переходе электронов из основного состояния трёхзарядных ионов эрбия  $^4I_{15/2}$  в возбуждённое состояние  $^4I_{11/2}$ . В качестве детектора оптических сигналов при регистрации ИК люминесценции использовали

InGaAs  $p-i-n$  фотодиод серии G8370-03 (компания «Hamamatsu», Japan) и фотоэлектронный умножитель R9110 (компания «Hamamatsu», Japan) при регистрации ап-конверсионной люминесценции в ближней ИК и видимой области спектра. Обработку сигналов с фотодетекторов проводили на основе метода синхронного фазового детектирования с автоматической компьютерной регистрацией и обработкой спектров.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Анализ рентгеновских дифракционных спектров (рис. 1) порошков граната после окончательной термообработки при 1000 °С показал, что основные линии относятся к структуре граната с пространственной группой  $Ia\bar{3}d$  (230). Параметры кубической ячейки приведены в таблице. Кроме рентгеновских дифракционных спектров полученных нами порошков граната на рис. 1 вертикальными штрихами указано положение линий чистого алюмоиттриевого граната (карточка PDF 79-1891). Видно, что на рентгеновском дифракционном спектре порошка G1 при  $2\theta = 30,91^{\circ}$  наблюдается дополнительная линия, наличие которой можно отнести к присутствию оксида иттрия в образце. Более точная интерпретация требует дополнительных исследований.

На рис. 2а представлены спектры стоксовой люминесценции при комнатной температуре порошков алюмоиттриевого граната. Для всех образцов наблюдается полоса люминесценции с максимумом 1,53 мкм, соответствующая электронным переходам из первого возбуждённого состояния  $^4I_{13/2}$  в основное состояние  $^4I_{15/2}$  ионов эрбия, характеризующаяся сильным штарковским расщеплением в кристаллическом поле алюмоиттриевого граната. Менее интенсивная полоса в области 950–1050 нм,

Стехиометрические и структурные параметры порошков алюмоиттриевого граната

Обозначение	Стехиометрическая формула	Параметр элементарной ячейки, Å
G1	$Y_{2,71}Er_{0,29}Al_5O_{12}$	12,02
G2	$Y_2Er_1Al_5O_{12}$	11,97
G3	$Y_{1,5}Er_{1,5}Al_5O_{12}$	11,99
G4	$Y_2Er_{0,5}Yb_{0,5}Al_5O_{12}$	12,03

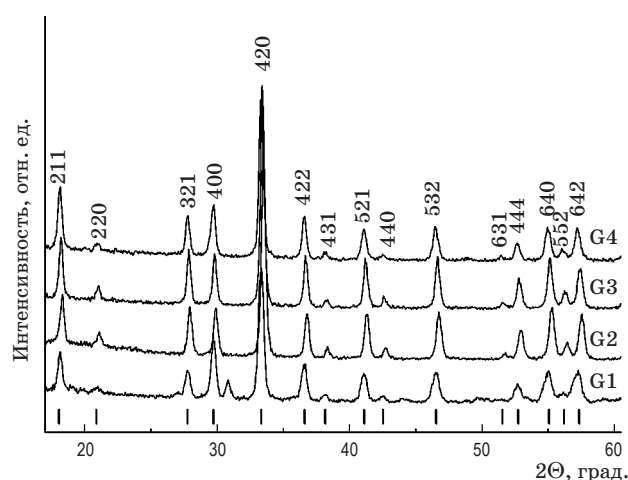


Рис. 1. Рентгеновские дифракционные спектры порошков алюмоиттриевого граната с различной концентрацией лантаноидов после окончательной термообработки при 1000 °С.

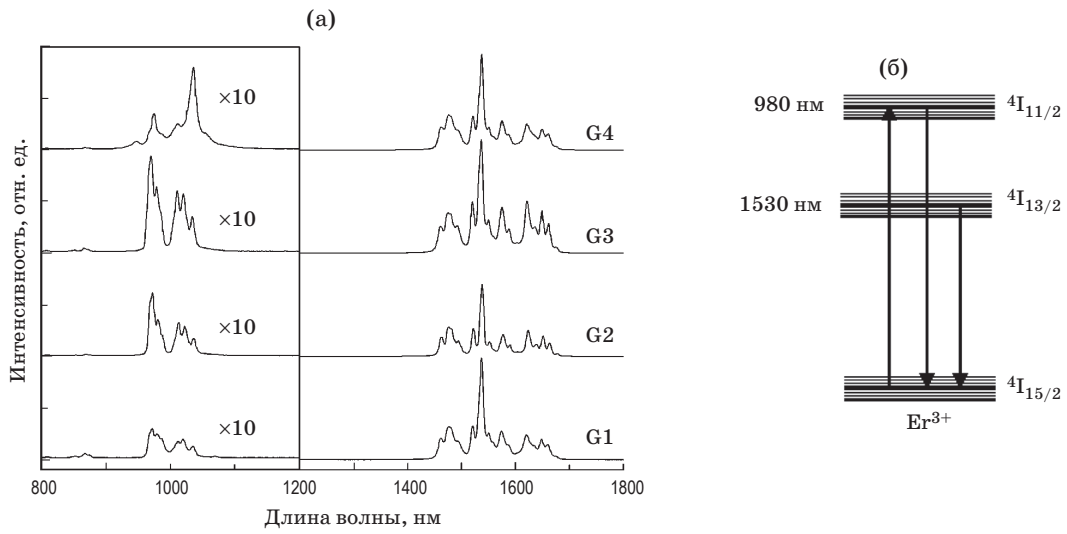


Рис. 2. Спектры стоксовой люминесценции порошков алюмоиттриевого граната, легированного эрбием, длина волны возбуждения — 532 нм (а), и схема электронных переходов иона  $\text{Er}^{3+}$  (б).

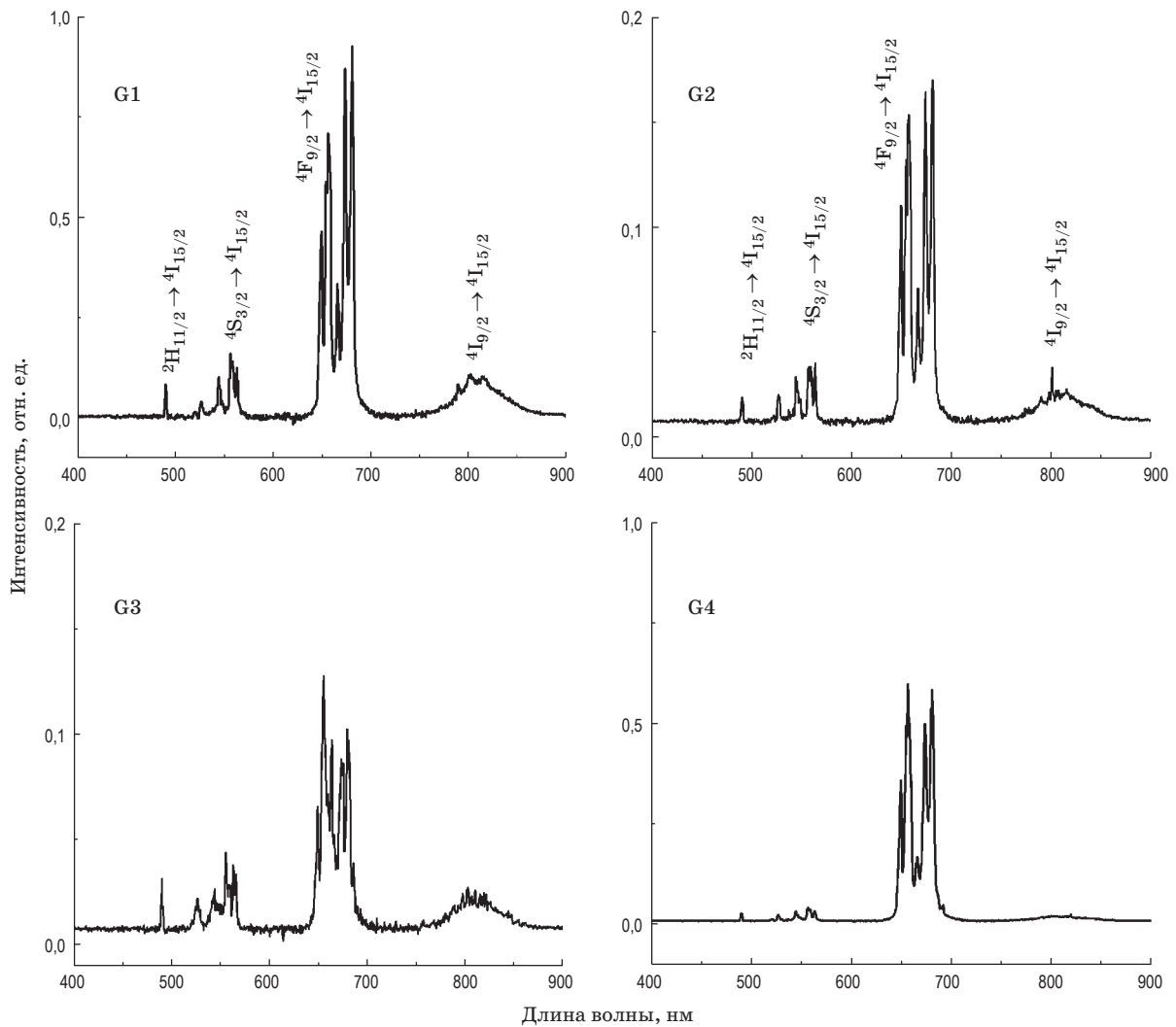


Рис. 3. Спектры ап-конверсионной люминесценции порошков алюмоиттриевого граната после многостадийной термообработки, длина волны возбуждения — 979 нм.

связанная с переходом  ${}^4I_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  (рис. 2б), также регистрируется для всех полученных порошков. Максимальная интенсивность стоксовой люминесценции для обеих полос зарегистрирована для порошка, легированного эрбием в соотношении с иттрием  $\text{Er:Y} = 1:1$  (G3).

На рис. 3 представлены спектры антистоксовой люминесценции порошков. Для всех образцов, легированных только эрбием, характерны полосы люминесценции, обусловленные переходами  ${}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ ,  ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ ,  ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  и  ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ , с наиболее интенсивной красной полосой в области 650–680 нм. При солегировании Er и Yb полоса люминесценции в области 780–860 нм имеет минимальную интенсивность. Наибольшая интенсивность люминесценции в области 650–680 нм регистрируется при самой низкой концентрации эрбия в порошке и при введении в матрицу иттербия для порошков G1 и G4 соответственно, параметры элементарных ячеек которых наиболее близки к типичной кристаллической ячейке граната (PDF 89-6658).

Возбуждение на длине волны 980 нм приводит к заселённости метастабильного уровня эрбия  ${}^4I_{11/2}$  (рис. 4). Наличие полосы в области 800 нм ( ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ ) можно объяснить результатом кооперативной ап-конверсии эрбия из первого возбуждённого состояния  ${}^4I_{13/2}$  [1], заселённость которого происходит при переходе из метастабильного уровня  ${}^4I_{11/2}$ . Сравнительно слабые полосы в области 490–560 нм обусловлены переходами с уровней  ${}^2H_{11/2}$  и  ${}^4S_{3/2}$ , заселённость которых вызвана кооперативной ап-конверсией эрбия из второго возбуждённого состояния  ${}^4I_{11/2}$ .

Наибольшая интенсивность антистоксовой люминесценции наблюдается для образца с наименьшей концентрацией эрбия (образец G1, рис. 3). Наиболее интенсивная фотолюминесценция (ФЛ) наблюдается благодаря переходам с уровня  ${}^4F_{9/2}$ , заселённость которого обусловлена переходами с вышележащих уровней эрбия.

Известно, что иттербий, имеющий только один уровень возбуждённого состояния, является сенситизатором эрбия за счёт большего сечения захвата. Для матриц, легированных эрбием и иттербием, при поглощении иттербием излучения 980 нм характерен перенос энергии от возбуждённого иона иттербия на уровень второго возбуждённого состояния иона эрбия  ${}^4I_{11/2}$ , который затем переходит безызлучательно на уровень первого возбуждённого состояния эрбия  ${}^4I_{13/2}$ . Таким образом, для длины волны возбуждения 980 нм иттербий может играть роль сенситизатора ап-конверсии эрбия, проявляющейся во взаимодействии ионов эрбия, находящихся как в первом  ${}^4I_{13/2}$ , так и во втором возбуждённом состоянии  ${}^4I_{11/2}$ . Поглощение фононов ионами эрбия в состоянии  ${}^4I_{11/2}$  может привести к их переходу на вышележащий уровень  ${}^4I_{9/2}$  [4], однако, судя по сравнительно слабой полосе ФЛ на 800 нм для легированного иттербием образца этот процесс маловероятен.

В случае солегирования иттербием поглощение и испускание фотонов происходит в пределах разных центров с созданием дополнительных каналов передачи энергии эрбию иттербием [9, 10]. Наблюдаемое в гранатах сильное штарковское расщепление [10, 11] способствует переносу энергии между лантаноидами.

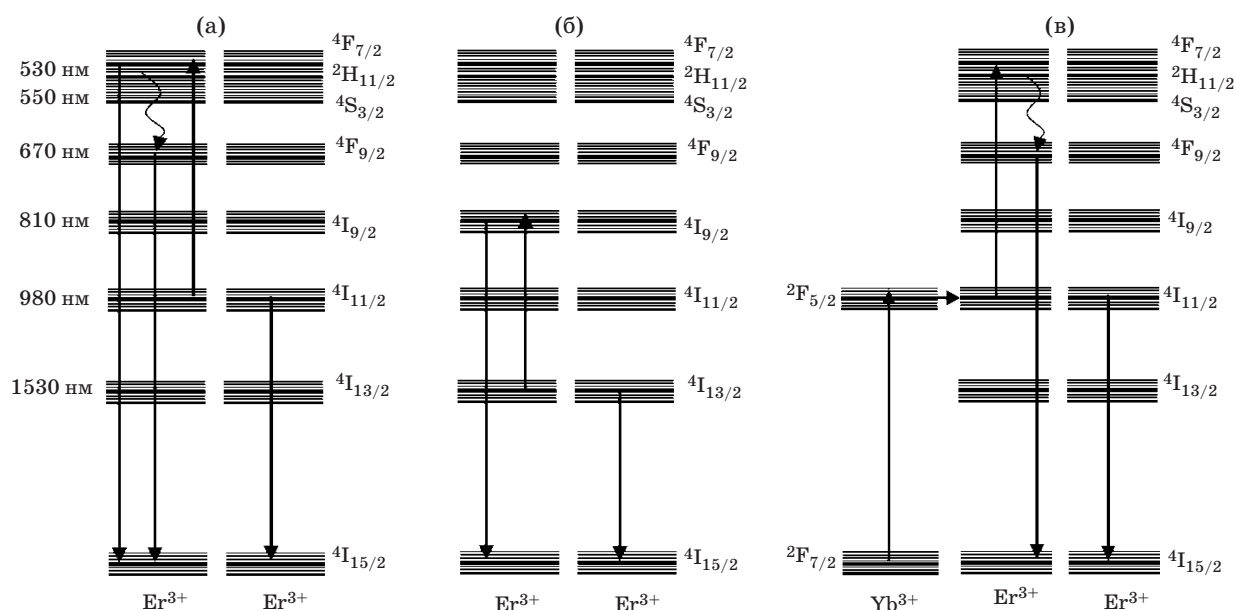


Рис. 4. Схема уровней энергии с указанием переходов кооперативной ап-конверсии ионов  $\text{Er}^{3+}$  во втором возбуждённом состоянии (а), первом возбуждённом состоянии (б) и втором возбуждённом состоянии с участием ионов иттербия  $\text{Yb}^{3+}$  (в).

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Золь-гель методом с использованием многостадийной термообработки синтезированы порошки аллюмоиттриевого граната, легированные эрбием в различной концентрации, а также солегированные эрбием и иттербием. Фазовый состав полученных порошков соответствует кристаллической структуре граната с пространственной группой  $Ia\bar{3}d$  (230). Интенсивная стоксова люминесценция с максимумом в области 1,53 мкм, обусловленная электронным переходом  ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  эрбия и антистоксова люминесценция, обусловленная переходами  ${}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ ,  ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  и  ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ , с наиболее интенсивной красной полосой наблюдается для всех исследованных образцов порошка. Для порошков, легированных только эрбием, в спектре ап-конверсионной люминесценции дополнительно зарегистрирована полоса, обусловленная переходом  ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  трёхвалентных ионов эрбия.

Полученный люминофор в виде порошка может быть диспергирован в плёнкообразующем золе или

полимере для нанесения на различные подложки. Такое покрытие сохраняет люминесцентные свойства порошка, не требуя высокотемпературной обработки [12]. Наблюдаемая в порошке граната ап-конверсия эрбия представляет интерес для разработки покрытий, формируемых на тыльной стороне солнечных элементов, не имеющих нижнего металлического контакта [4]. В этом случае можно ожидать повышения эффективности солнечного элемента за счёт дополнительной генерации фотоносителей при прохождении ИК излучения через солнечный элемент и ап-конверсии в диспергированном порошке люминофора. Полученные результаты также могут быть использованы при разработке твёрдотельных ап-конверсионных лазеров, детекторов ИК излучения и при визуализации микроструктуры биотканей.

Работа выполнена при поддержке белорусско-индийского гранта ГКНТ (договор с БРФФИ № Ф17ИНДГ-001) и молодёжного гранта БРФФИ-МинОбр (договор № Ф16МВ-015).

## ЛИТЕРАТУРА

1. Kik P.G., Polman A. Cooperative upconversion as the gain-limiting factor in Er doped miniature  $Al_2O_3$  optical waveguide amplifiers // *J. Appl. Phys.* 2003. V. 93. № 9. P. 5008–5012.
2. Gaponenko N.V., Malyarevich G.K., Tsyrukunou D.A., Stepanova E.A., Mudryi A.V., Gusev O.B., Terukov E.I., Stepikhova M.V., Krasilnikova L.V., Drozdov Yu.N. Optical properties of erbium-doped xerogels embedded in porous anodic alumina // *Opt. Mater.* 2006. V. 28. P. 688–692.
3. Zhou B., Shi B., Jin D., Liu X. Controlling upconversion nanocrystals for emerging applications // *Nature nanotechnology.* 2015. V. 10. P. 924–936.
4. Shalav A., Richards B.S., Green M.A. Luminescent layers for enhanced silicon solar cell performance: Up-conversion // *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 2007. V. 1. № 9. P. 829–842.
5. Hernández-Rodríguez M.A., Imanieh M.H., Martín L.L., Martín I.R. Experimental enhancement of the photocurrent in a solar cell using up-conversion process in fluoroindate glasses exciting at 1480 nm // *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 2013. V. 116. P. 171–175.
6. Badr Y., Batti-sha I.K., Salah A., Salem M.A. Up-conversion luminescence application in  $Er^{3+}:TiO_2$  thin film prepared by dip coating sol-gel route // *Indian Journal of Pure and Applied Physics.* 2008. V. 46. P. 706–711.
7. Bahtat A., Bouazaoui M., Bahtat M., Garapon C., Jacquier B., Mugnier J. Up-conversion fluorescence spectroscopy in  $Er^{3+}:TiO_2$  planar waveguides prepared by a sol-gel process // *J. Non-Cryst. Solids.* 1996. V. 202. P. 16–22.
8. Huang Y., Seo H.J., Yang Y., Zhang J. Visible up-conversion luminescence in  $Er^{3+}$ -doped  $PbWO_4$  single crystals // *Mater. Chem. Phys.* 2005. V. 91. P. 424–430.
9. Auzel F. Up-conversion and anti-Stokes processes with  $f$  and  $d$  ions in solids // *Chem. Rev.* 2004. V. 104. № 1. P. 139–173.
10. Garskaite E., Lindgren M., Einarsrud M.-A., Grande T. Luminescent properties of rare earth (Er, Yb) doped yttrium aluminium garnet thin films and bulk samples synthesised by an aqueous sol-gel technique // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2010. V. 30. P. 1707–1715.
11. Maliarevich G.K., Gaponenko N.V., Mudryi A.V., Stepanova E.A., Drozdov Y.N., Stepikhova M.V. Terbium photoluminescence in yttrium aluminum garnet xerogels // *Semiconductors.* 2009. V. 43. № 2. P. 158–161.
12. Хорошко Л.С., Руденко М.В., Кривошеев А.В., Меледина М.В., Гапоненко Н.В., Райченко Т.Ф., Тихомиров С.А. Золь-гель синтез и люминесценция плёночных структур, содержащих иттрий-алюминиевый гранат, легированный иттербием // *Докл. БГУИР.* 2017. Т. 104. № 2. С. 58–63.