**Люминесценция и ап-конверсия в порошках граната, легированного эрбием**

Исследован фазовый состав, а также стоксова и антистоксова люминесценция (ап-конверсия) порошков, полученных из золей алюмоиттриевых гранатов, легированных тербием и иттербием.

Для удобства дальнейших пояснений введем условное обозначение для синтезированных порошков: порошок, полученный из золя состава Y2,71Er0,29Al5O12 обозначим G1, Y2Er1Al5O12 – G2, Y1,5Er1,5Al5O12 – G3 и Y2Er0,5Yb0,5Al5O12 – G4 соответственно. Типичный рентгенодифракционный спектр порошка на примере G3 представлен на рисунке 3.4.1.

Рисунок 3.4.1 – Дифрактограмма порошка G3

Поскольку предпочтительным является получение мелкодисперсных порошков, дополнительно оценивали средний размер кристаллитов, степень искажения кристаллической решетки и факторы, влияющие на ее искажение. Для определения среднего размера кристаллитов в полученных порошках алюмоиттриевого граната воспользуемся формулой Дебая-Шеррера. Формула имеет вид:

, (3.4.1)

где *d* — средний размер кристаллитов; *K* — безразмерный коэффициент формы частиц (постоянная Шеррера); *λ* — длина волны рентгеновского излучения, в нашем случае 1,5406 Å; *β* — ширина рефлекса на полувысоте в единицах 2*θ*; *θ* — угол дифракции (брэгговский угол).

С учетом кубической формы кристаллитов, коэффициент формы частиц рассчитывался по формуле [[[1]](#endnote-1)]:

, (3.4.2)

где *h*, *k*, *l* – индексы Миллера.

Представленные на рисунке 3.1.3 и 3.1.4 рентгенограммы содержат несколько уширенные дифракционные линии. Согласно основам теории дифракции рентгеновских лучей, уширение дифракционных линий может быть связано с двумя факторами: малым размером кристаллитов (малой областью когерентного рассеяния рентгеновских лучей) или несовершенствами кристаллической структуры исследуемого материала, обусловленной, в частности, микронапряжениями [[[2]](#endnote-2), [[3]](#endnote-3)]. Для оценки степени деформации по уширениям рентгеновских пиков применяется соотношение:

, (3.4.3)

где ε – среднее значение деформации кристаллической структуры.

Какая именно из причин оказывает превалирующее влияние на уширение линий, определяется следующими соотношениями: если близки значения произведения β*cos*(θ) для двух характерных пиков, то уширение связывают с различными размерами кристаллитов; если для характерных пиков значения β/*tg*(θ) близки, то уширение пиков обусловлено микронапряжениями и наличием дефектов в кристаллите.

По результатам автоматизированных расчетов в пакете MS Excel для исследованной серии порошков средний размер кристаллитов составляет 28 нм, среднее значение искажения кристаллической структуры находится в пределах 0,00266, уширение пиков в большей степени обусловлено наличием кристаллитов разного размера.

На рисунке 3.4.2 представлены спектры люминесценции порошков граната, зарегистрированные при возбуждении излучением с длиной волны 532 нм. Для всех порошков в спектрах люминесценции наблюдается характерная для эрбия полоса люминесценции в области 1,5 мкм со значительным штарковским расщеплением в кристаллическом поле алюмоиттриевого граната. Максимальная интенсивность ФЛ соответствует стехиометриям Y2,71Er0,29Al5O12 и Y1,5Er1,5Al5O12, что соответствует замещению атомов иттрия эрбием в размере 7,66% и 50%.

|  |  |
| --- | --- |
|  |  |
| а | б |
|  |  |
| в | г |

Рисунок 3.4.2 – Спектры люминесценции эрбия в порошках граната при возбуждении излучением с длиной волны 532 нм

На рисунке 3.4.3 представлены результаты оценки интегральной интенсивности люминесценции в области 800-1800 нм, а также интегральной интенсивности основной полосы с максимумом 1,53 мкм, расчет с вычетом шумового уровня сигнала производился автоматически в пакете *OriginPro*.

Очевидно, что соответствующая переходу 4I13/2 → 4I15/2 трехвалентных ионов эрбия полоса люминесценции вносит основной вклад в суммарную люминесценцию порошков граната, легированного эрбием, на долю второй статистически достоверной полосы в области 0,96–1,2 мкм, вероятно связанной с дополнительно инициируемым переходом 4I11/2 →4I15/2, приходится не более 9 %.

Рисунок 3.4.3 – Интегральные интенсивности люминесценции легированных эрбием порошков граната

Таким образом, в наноструктурированных порошках алюмоиттриевого граната, легированных эрбием и иттербием, обеспечивается эффективное возбуждение люминесценции эрбия с максимумом 1, 53 мкм при замещении 7,88 и 50% ионов иттрия ионами эрбия.

Анализ ап-конверсии показал, что при возбуждении излучением с длиной волны 980 нм реализуется двухфотонное поглощение с регистрацией люминесценции с максимумами, соответствующими переходам 4I9/2 → 4I15/2 (~804 нм), 4S3/2 → 4I15/2 (~557 нм), 2H11/2 → 4I15/2 (~490 нм), максимальная зарегистрированная интенсивность люминесценции связана с переходом 4F9/2→ 4I15/2 (~680 нм). Спектры антистоксовой люминесценции (ап-конверсии) представлены на рисунке 3.4.4.

|  |  |
| --- | --- |
| а |  |
| б |  |

а – порошки G1 и G4, б – порошки G2 и G3

Рисунок 3.4.4 – Антистоксова люминесценция (ап-конверсия) эрбия в порошках граната

Наибольшая интенсивность для всех полос, а также максимальная интегральная интенсивность основного пика люминесценции наблюдается для порошков, полученных из золей Y2,71Er0,29Al5O12 и Y2Er0,5Yb0,5Al5O12, обозначенных G1 и G4 соответственно (рисунок 3.4.4 а).

Интегральные интенсивности основной полосы люминесценции для всех порошков представлены на рисунке 3.4.5.

Максимальные интенсивности ап-конверсионного излучения соответствуют степени замещения иттрия эрбием ~7,88% и ~33% в солегированной матрице (~16,5% эрбия, ~16,5% иттербия). Повышение концентрации эрбия не приводит к усилению сигнала, что объясняется безызлучательными переходами, связанными с ион-ионным взаимодействием в матрице.

Рисунок 3.4.5 – Интегральные интенсивности антистоксовой люминесценции эрбия в области ~680 нм в порошках граната

Усиление ап-конверсии в случае минимальной исследованной концентрации эрбия связано с кристаллическим окружением иона и созданием инверсии заселенности в энергетической системе эрбия; в случае солегирования иттербием, поглощение и испускание фотонов происходит в пределах разных центров с созданием дополнительных каналов передачи энергии эрбию иттербием [[[4]](#endnote-4), [[5]](#endnote-5)]. При возбуждении солегированной матрицы в ближней ИК области возбуждающее излучение поглощается преимущественно ионами Yb3+, затем возбуждение переходит к ионам Er3+, способствуя заселению возбужденного уровня 4I11/2, а также по механизму многофотонной релаксации происходит заселение низкоэнергетичного уровня 4I13/2. Заселение высоковозбужденных уровней 4F7/2 и 4F9/2 происходит путем поглощения излучения из возбужденных состояний 4I11/2 и 4I13/2. Безызлучательная релаксация 4F7/2 → (2H11/2 ; 4S3/2) и дальнейшие излучательные переходы электронов в основное состояние 4I15/2 обуславливают полосы люминесценции в области 490 –550 нм. В свою очередь, безызлучательная релаксация (2H11/2;4S3/2) → 4F9/2 обеспечивает дальнейший излучательный переход с полосой люминесценции в области 630–690 нм. Данный механизм успешно реализован в исследуемом порошке граната при выбранных концентрациях легирующих ионов, о чем свидетельствуют зарегистрированные спектры антистоксовой люминесценции.

1. [] Гусев, А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии / А.И. Гусев. – М.: Физматлит, 2007. – 410 с. [↑](#endnote-ref-1)
2. [] Специальные методы рентгенографии и электронно- микроскопического исследования материалов / Андреева В.Д. [и др.]. – СПб.: Изд-во политехнического ун-та, 2008. – 98 с [↑](#endnote-ref-2)
3. [] Preparation of Y3Al5O12:Eu phosphors by citric–gel method and their luminescent properties / Y.H. Zhou [et al.] // Optical Materials. – 2002. –Vol. 20. – P. 13–20. [↑](#endnote-ref-3)
4. [] Auzel, F. Upconversion and Anti-Stokes Processes / F. Auzel // Chemical Reviews. – 2004. – Vol. 104, N 1. – P. 139-173. [↑](#endnote-ref-4)
5. [] Luminescent properties of Rare Earth (Er, Yb) doped yttrium aluminium garnet thin films and bulk samples synthesised by an aqueous sol-gel technique / E. Garskaite [et al.] // Journal of the European Ceramic Society. – 2010. – Vol. 30. – P. 1707–1715. [↑](#endnote-ref-5)