

08,09

## Конверсия энергии в нанокристаллах $Gd_2O_3$ , легированных ионами $Er^{3+}$

© Е.С. Трофимова, В.А. Пустоваров, А.Ф. Зацепин

Уральский федеральный университет,  
Екатеринбург, Россия

E-mail: trofimova.e.s@yandex.ru

Изучены процессы конверсии поглощенной энергии в нанокристаллическом  $Gd_2O_3$  кубической сингонии, легированном ионами  $Er^{3+}$  и солегированного ионами  $Yb^{3+}$ ,  $Zn^{2+}$  в диапазоне температур 95–425 К при различных концентрациях примесных ионов. Спектры возбуждения фотолюминесценции подтверждают возможность переноса энергии возбуждения от ионов  $Gd^{3+}$  или матрицы к ионам  $Er^{3+}$ . Заселение верхних возбужденных состояний ионов  $Er^{3+}$  зависит от способа возбуждения, в результате меняется вероятность многофононной релаксации возбужденных состояний на излучательные уровни. Кинетики затухания фотолюминесценции показывают, что возможен перенос энергии от анионных дефектов, созданных дополнительным легированием ионами  $Zn^{2+}$ . Температурные зависимости выхода антистоксовой люминесценции для линий эмиссии 560 и 660 nm различны.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (проектная часть государственного задания, проект № 3.1485.2017/4.6) и постановления № 211 Правительства Российской Федерации (контракт № 02.A03.21.0006).

DOI: 10.21883/FIT.2019.05.47583.13F

### 1. Введение

Антистоксовы люминофоры находят широкое применение в лазерах, маркерах или контрастных веществах для биомедицинских исследований, в устройствах фотоники, визуализации инфракрасного лазерного излучения, повышении эффективности солнечных батарей и др. Ур-конверсия (или антистоксова люминесценция, АСЛ) наблюдается при поглощении нескольких фотонов низкой энергии с испусканием фотонов более высокой энергии. Для АСЛ твердотельных матриц наиболее эффективным является использование ионов  $Er^{3+}$  как примесных центров, благодаря наличию у них развитой структуры возбужденных электронных состояний и большому времени жизни ( $\tau$ )  $^4I_{11/2}$  возбужденного состояния [1]. При дополнительном введении в матрицу ионов  $Yb^{3+}$  наблюдается сенсбилизированная АСЛ, которая предполагает перенос энергии возбужденного состояния  $^2F_{5/2}$  ионов  $Yb^{3+}$  (которое соответствует длине волны 980 nm) примесным ионам (чаще всего  $Er^{3+}$ ,  $Tm^{3+}$  или  $Ho^{3+}$ ). При этом выход АСЛ значительно повышается.

Оксид гадолиния (ширина запрещенной зоны  $E_g = 5.6$  eV), как и оксиды других редкоземельных элементов, представляют интерес как матрицы для функциональных устройств нанофотоники, оптоэлектроники, конверторов излучения из-за их высокой термической стабильности, химической стойкости, возможности их легирования редкоземельными ионами (РЗИ) в высоких концентрациях. Низкая энергия предельных фононов ( $\sim 600$   $cm^{-1}$ ) указывает на перспективность применения  $Gd_2O_3$ , как матрицы для конверторов ИК-излучения [2]. Процессы конверсии энергии в микроструктурированных порошках и макрокристаллах  $Gd_2O_3$ , легированных

ионами  $Er^{3+}$ , изучены в работах [3,4]. Свойства и люминесценция наноструктурированных порошков оксида гадолиния активно изучаются и в настоящее время [5,6].

В настоящей работе исследуется конверсия поглощенной энергии электромагнитного излучения широкого спектра (от ИК- до жесткого УФ-излучения) в излучение видимого спектрального диапазона путем изучения излучательных  $f \rightarrow f$ -переходов в ионах  $Er^{3+}$ , а также влияние на них температуры, концентрации примесных ионов и дефектов кристаллической решетки  $Gd_2O_3$ .

### 2. Образцы и методы

Объектами исследования были нанопорошки оксида гадолиния, легированные ионами  $Er^{3+}$  (концентрации от 0.25 до 8 mol.%), солегированные ионами  $Yb^{3+}$  (от 3 до 5 mol.% при фиксированной концентрации  $Er^{3+}$  2 mol.%), а также солегированные  $Zn^{2+}$  (0.5–4 mol.%). Нанопорошки были изготовлены методом химического осаждения в Уральском федеральном университете. Особенности синтеза, а также результаты аттестации образцов методами рентгеновской дифракции и сканирующей электронной микроскопии приведены в работе [7]. Все образцы имели только кубическую фазу, средний размер наночастиц составлял 48–57 nm.

Спектры фотолюминесценции (ФЛ) и возбуждения ФЛ измерены с использованием дейтериевой лампы DDS–400 и двойного призмного монохроматора типа DMR–4, для возбуждения АСЛ использовался GaAs лазерный диод (980 nm, 100 mW). Регистрация ФЛ проводилась с применением монохроматора MDR–23 и фотоэлектронного умножителя R6358-10 (Hamamatsu). Спектры возбуждения ФЛ нормированы на равное число

падающих на образец фотонов с применением желтого люмогена, имеющего постоянный квантовый выход в исследуемом спектральном диапазоне. Кинетики затухания ФЛ измерены с использованием импульсной ксеноновой лампы (FWHM = 1  $\mu$ s, частота 5 Hz).

### 3. Результаты и обсуждение

На рис. 1 показаны спектры ФЛ  $Gd_2O_3:Er^{3+}$  при возбуждении фотонами разных длин волн от 230 до 380 nm. Длина волны возбуждающих фотонов 380 nm соответствует внутрицентровому возбуждению ионов  $Er^{3+}$  (переход  $^4I_{15/2} \rightarrow ^4G_{11/2}$ ). При таком возбуждении в спектре ФЛ четко видны основные излучательные переходы: 525 ( $^4H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ ), 560 ( $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ ) и 660 nm ( $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ ). При возбуждении фотонами с длиной волны 313 nm ФЛ ионов  $Er^{3+}$ , как следует из представленных ниже на рис. 2 спектров возбуждения ФЛ, происходит за счет передачи энергии от ионов  $Gd^{3+}$  (переход  $^8S_{7/2} \rightarrow ^6P_J$ ). Длина волны 230 nm соответствует возбуждению ФЛ в области длинноволнового края фундаментального поглощения  $Gd_2O_3$  при создании электронно-дырочных пар. Во всех случаях спектры ФЛ содержат группы линий, характерных для ионов  $Er^{3+}$ .

Спектры возбуждения ФЛ  $Gd_2O_3:Er^{3+}$  для линий 560 и 660 nm представлены на рис. 2. Низкоэнергетическая полоса 3.4 eV (380 nm) соответствует внутрицентровому переходу  $^4I_{15/2} \rightarrow ^4G_{11/2}$  в ионах  $Er^{3+}$ . Полосы в области 4.0–5.0 eV полностью соответствуют энергии возбужденных состояний ионов  $Gd^{3+}$ . Как отмечалось нами ранее в работе [8], это указывает на эффективный безызлучательный перенос энергии  $Gd^{3+} \rightarrow Er^{3+}$ . Подъем в спектре возбуждения ФЛ в области энергий выше 5.2 eV указывает на перенос энергии от матрицы к примесному  $Er^{3+}$  центру. Ранее нами было показано, что эффективность переноса энергии  $Gd^{3+} \rightarrow Er^{3+}$  растет с увеличением концентрации  $Er^{3+}$ , а максимальный выход ФЛ  $Er^{3+}$  достигается при его концентрации 2 mol.% [8].

Как следует из спектров ФЛ (рис. 1) и спектров возбуждения ФЛ (рис. 2), относительная интенсивность линий в зеленой и красной областях спектра зависит от длины волны возбуждения, то есть способа возбуждения примесного центра. При внутрицентровом возбуждении доминирует ( $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ ) излучательный переход, при возбуждении ФЛ по механизму передачи энергии  $Gd^{3+} \rightarrow Er^{3+}$  или при создании электронно-дырочных пар более эффективно возбуждается  $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  излучательный переход. На наш взгляд такое отличие связано с тем, что в последних двух случаях заселяются верхние возбужденные состояния, лежащие выше уровня  $^4G_{11/2}$ , в результате меняется вероятность многофононной релаксации возбужденных состояний с преимущественным заселением излучательного  $^4F_{9/2}$  состояния.

При дополнительном введении в  $Gd_2O_3:Er^{3+}$  ионов  $Yb^{3+}$  или  $Zn^{2+}$  процессы переноса энергии изменяются, что влияет, в том числе, на вероятности безызлучательных переходов, в частности, между возбужденными

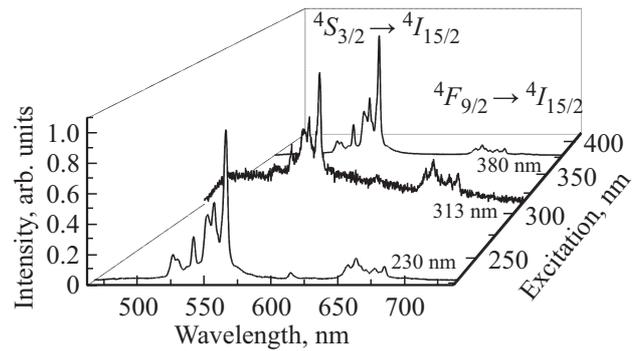


Рис. 1. Спектры ФЛ  $Gd_2O_3:Er^{3+}$  (2 mol.%) при возбуждении длиной волны 230, 313 и 380 nm,  $T = 295$  K.

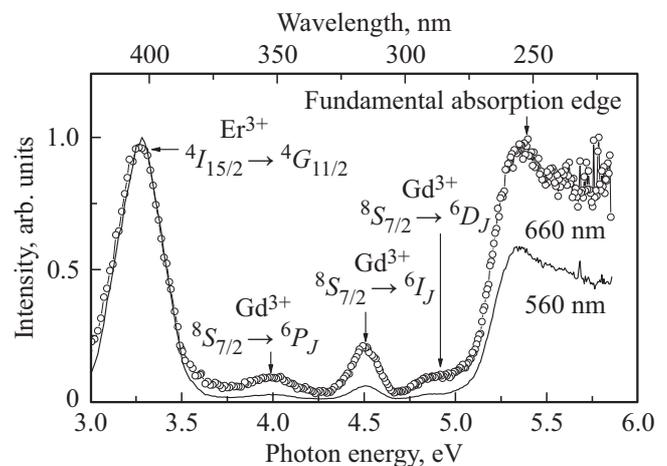


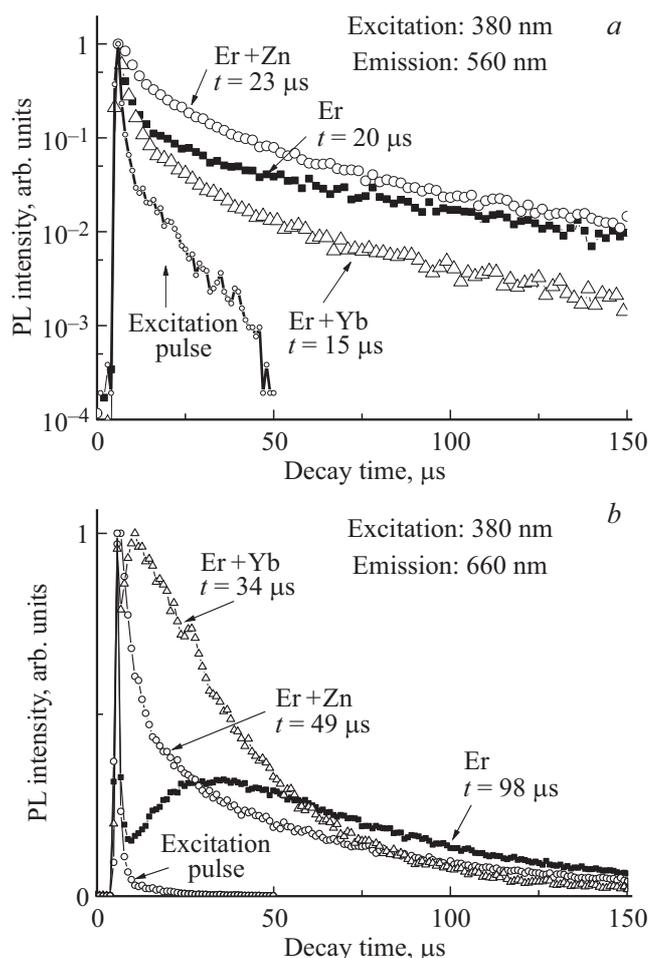
Рис. 2. Спектры возбуждения ФЛ  $Gd_2O_3:Er^{3+}$  (2 mol.%) при длине волны излучения 560 и 660 nm,  $T = 295$  K.

состояниями  $^4S_{3/2} \rightarrow ^4F_{9/2}$ . Для исследования процессов переноса энергии нами были изучены кинетики затухания ФЛ. Как известно, вероятность и эффективность переноса энергии между примесными ионами зависит от соотношения времени затухания люминесценции в образцах с наличием второго примесного центра (акцептора) и его отсутствию. Эффективность переноса энергии между ионами определяется как

$$\eta = 1 - \tau_{d-a} / \tau_d, \quad (1)$$

где  $\tau_d$  — время жизни возбужденного состояния иона (донора) в отсутствии акцептора,  $\tau_{d-a}$  — время жизни возбужденного состояния донора при наличии акцептора [9].

На рис. 3 представлены кинетики затухания ФЛ-ионов  $Er^{3+}$  при внутрицентровом возбуждении. Кинетики затухания ФЛ для излучательного перехода  $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  (560 nm) представлена на рис. 3, а (в логарифмическом масштабе). Время жизни возбужденного состояния  $^4S_{3/2}$  составляет 20, 15 и 23  $\mu$ s для образцов, легированных только  $Er^{3+}$ , солегированных  $Yb^{3+}$  и солегированных  $Zn^{2+}$  соответственно. Таким образом, эффективность



**Рис. 3.** Кинетики затухания люминесценции  $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}/\text{Zn}^{2+}$  при внутрицентровом возбуждении длиной волны 380 nm: *a* — излучательный переход  $4S_{3/2} \rightarrow 4I_{15/2}$ , *b* — излучательный переход  $4F_{9/2} \rightarrow 4I_{15/2}$ ,  $T = 295 \text{ K}$ .

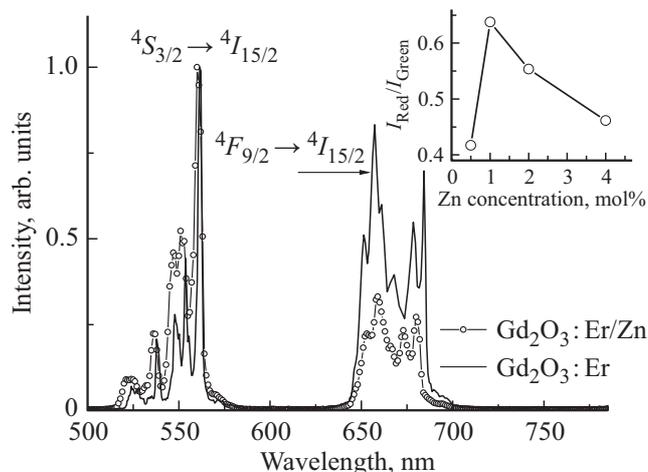
переноса энергии  $\text{Er}^{3+}-\text{Yb}^{3+}$  составляет 25%, тогда как при добавлении  $\text{Zn}^{2+}$  наблюдается перенос энергии от дефектов к ионам  $\text{Er}^{3+}$ , то есть имеет место незначительное увеличение выхода ФЛ в зеленой области спектра.

Кинетики ФЛ в красной области спектра (660 nm, переход  $4F_{9/2} \rightarrow 4I_{15/2}$ ) содержат стадию разгорания, рис. 3, *b*. Такое разгорание наблюдается, в частности, во фторидах, легированных РЗИ [9], и связывается с тем, что возбужденное состояние  $4F_{9/2}$  заселяется путем медленной мультифононной релаксации с более высоких возбужденных состояний ионов  $\text{Er}^{3+}$ . Для всех трех представленных кинетик ФЛ время нарастания пропорционально времени жизни возбужденного состояния  $4F_{9/2}$  и меняется от  $25 \mu\text{s}$  ( $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Er}^{3+}$ ) до  $5 \mu\text{s}$  ( $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ ). Стадия разгорания в кинетике ФЛ отсутствует в образцах, солегированных ионами  $\text{Er}^{3+}$  и  $\text{Zn}^{2+}$ . Отметим, что кинетика ФЛ  $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Er}^{3+}$  помимо стадии разгорания содержит две компоненты, описывающих стадию затухания. Первая (короткая) полностью повторяет форму возбуждающего импульса, измерена

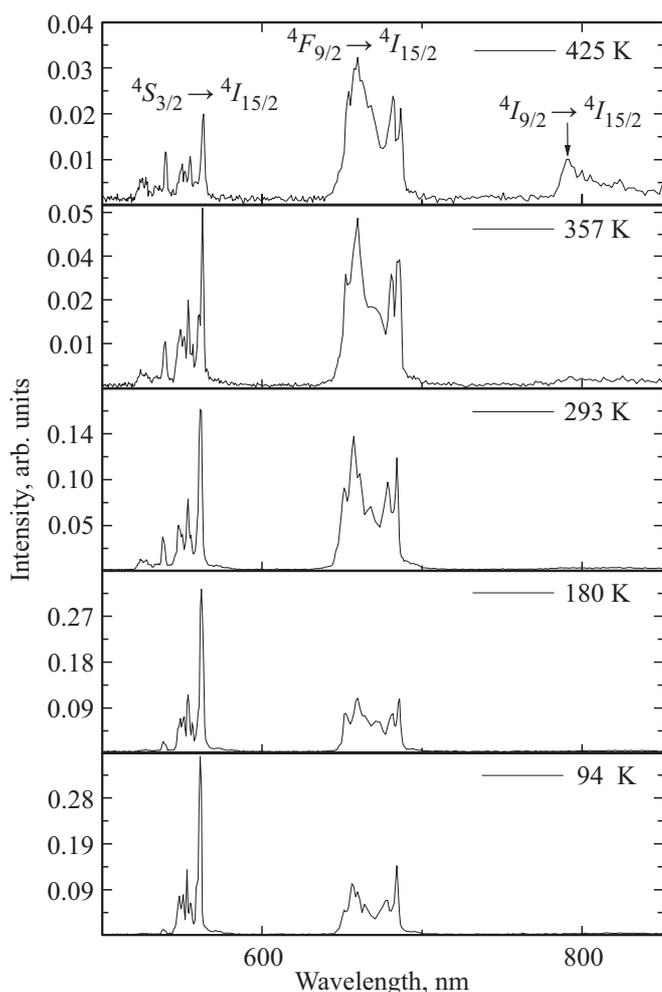
для линии 660 nm, выход которой в  $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Er}^{3+}$  мал (рис. 1), поэтому она соответствует рассеянному свету от Хе источника возбуждения. Вторая стадия затухания ( $\tau = 98 \mu\text{s}$ ) характеризует время жизни возбужденного  $4F_{9/2}$ -состояния.

Некоторые результаты исследования АСЛ  $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  были описаны нами в работе [10]. Были изучены спектры АСЛ и их зависимость от концентрации примесных ионов, а также температурная зависимость выхода АСЛ. Отмечено, что повышение концентрации примесных РЗИ приводит к увеличению относительной интенсивности „красного“ свечения  $\text{Er}^{3+}$ , что связано с увеличением вероятности безызлучательных переходов  $4S_{3/2} \rightarrow 4F_{9/2}$ . В присутствии  $\text{Yb}^{3+}$  увеличивается общий выход АСЛ, благодаря его сенсibiliзирующим свойствам. Однако зависимость отношения интенсивностей „красного“ и „зеленого“ свечения от концентрации  $\text{Zn}^{2+}$  имеет более сложный вид (вставка на рис. 4): имеется максимум при концентрации  $\text{Zn}^{2+}$  1 mol.%, затем наблюдается спад. Похожие результаты были получены другими авторами для  $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Er}^{3+}$ , легированных как ионами  $\text{Zn}^{2+}$ , так и  $\text{Li}^+$ , создающими в кристалле анионные вакансии [11,12].

Температурная зависимость выхода АСЛ в области 90–450 K, как было показано нами в работе [10], имеет максимум, положение которого значительно отличается для разных излучательных переходов в ионах  $\text{Er}^{3+}$ , а также зависит от концентрации ионов  $\text{Yb}^{3+}$ . Это связано с тем, что возбуждение АСЛ в присутствии сенсibiliзатора определяется процессами переноса энергии. Рис. 5 показывает спектры АСЛ  $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Er}^{3+}$  при различных температурах. Необходимо отметить несколько особенностей. Во-первых, с ростом температуры, растет вероятность безызлучательных переходов  $4S_{3/2} \rightarrow 4F_{9/2}$ , что вызывает рост выхода АСЛ в красной области. Во-вторых, вероятность основных излучательных пере-



**Рис. 4.** Нормированные спектры АСЛ  $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Er}^{3+}$  (2 mol.%) и  $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Er}^{3+}/\text{Zn}^{2+}$  (1 mol.%),  $T = 295 \text{ K}$ . На вставке показана зависимость относительного выхода красной ( $4F_{9/2} \rightarrow 4I_{15/2}$ ) и зеленой ( $4S_{3/2} \rightarrow 4I_{15/2}$ ) АСЛ от концентрации ионов  $\text{Zn}^{2+}$ .



**Рис. 5.** Спектры АСЛ  $Gd_2O_3:Er^{3+}$  (2 mol.%) при различных температурах.

ходов  $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  (524 nm),  $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  (560 nm),  $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  (660 nm). в ионах  $Er^{3+}$  имеет разную температурную зависимость. В-третьих, при высоких температурах в спектре АСЛ появляется новая линия в области 800 nm, соответствующая излучательному  $^4I_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  переходу. Такая температурная зависимость связана с изменением времени жизни возбужденных состояний ионов  $Er^{3+}$  за счет взаимодействия с дефектами кристаллической структуры и с изменением скорости многофононной релаксации [1,9,13,14]. Температурная зависимость относительной интенсивности АСЛ для разных излучательных переходов может найти применение в оптической термометрии.

#### 4. Заключение

В работе рассмотрены процессы конверсии поглощенной энергии в нанопорошках  $Gd_2O_3$  кубической сингонии, легированных ионами  $Er^{3+}$ ,  $Yb^{3+}$  и  $Zn^{2+}$ . Показано, что возможно возбуждение ФЛ-ионов  $Er^{3+}$  путем внутрицентрального возбуждения, а также путем

переноса энергии возбуждения от ионов  $Gd^{3+}$  или от матрицы (при создании электронно-дырочных пар). Заселение верхних возбужденных состояний ионов  $Er^{3+}$  зависит от способа возбуждения, в результате меняется вероятность многофононной релаксации возбужденных состояний на излучательные уровни. Исследования кинетики ФЛ показывают, что в образцах с добавлением  $Zn^{2+}$  возможен перенос энергии от дефектов примесным ионам, что проявляется в увеличении времени жизни возбужденного состояния  $^4S_{3/2}$ . Характеристики АСЛ  $Gd_2O_3:Er^{3+}/Yb^{3+}/Zn^{2+}$  зависят как от концентрации всех примесных ионов, так и от температуры. Изменяя концентрацию примесных ионов, температуру или энергию возбуждения, можно управлять цветом свечения (как АСЛ, так и стоксовой люминесценции). Различие температурной зависимости интенсивности  $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  и  $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  излучательных переходов позволяет использовать  $Gd_2O_3:Er^{3+}/Yb^{3+}$  для задач оптической термометрии.

#### Список литературы

- [1] Ю.П. Чукова. Антистоксова люминесценция и новые возможности ее применения. Сов. радио, М. (1980). 193 с.
- [2] H. Guo, N. Dong, M. Yin, W. Zhang, L. Lou, S. Xia. J. Phys. Chem. B **108**, 19205 (2004).
- [3] S.K. Singh, K. Kumar, S.B. Rai. Appl. Phys. B **94**, 165 (2009).
- [4] A. Zatsepin, Yu. Kuznetsova, L. Spallino, V. Pustovarov, V. Rychkov. Energy Procedia **102**, 144 (2016).
- [5] Y. Li, G. Hong, Y. Zhang, Y. Yu. J. Alloys. Compd. **456**, 247 (2008)
- [6] R.K. Tamrakar, D.P. Bisen, K. Upadhyay, N. Bramhe. Int. J. Lumin. Appl. **1**, 23 (2014).
- [7] Yu. Kuznetsova, A. Zatsepin. Appl. Mater. Today. **12**, 34 (2018).
- [8] Yu.A. Kuznetsova, A.F. Zatsepin, V.A. Pustovarov, M.A. Mashkovtsev, V.N. Rychkov. J. Phys.: Conf. Ser. **917**, 052015 (2017).
- [9] P.A. Loiko, N.M. Khaidukov, J. Méndez-Ramos, E.V. Vilejshikova, N.A. Skoptsov, K.V. Yumashev. J. Lumin. **170**, 1 (2016).
- [10] В.А. Пустоваров, Е.С. Трофимова, Ю.А. Кузнецова. Письма в ЖТФ **14**, 42 (2018).
- [11] I. Kaminska, K. Fronc, B. Sikora, M. Mouawad, A. Siemiarz, M. Szewczyk, K. Sobczak, T. Wojciechowski, W. Zaleszczyk, R. Minikayev, W. Paszkowicz, P. Stepień, P. Dziawa, K. Ciszak, D. Piatkowski, S. Mackowski, M. Kaliszewski, M. Włodarski, J. Młynczak, K. Kopczyński, M. Łapinski, D. Elbauma. RSC Advances **5**, 78361 (2015).
- [12] D. Li, W. Qin, P. Zhang, L. Wang, M. Lan, P. Shi. Opt. Mater. Express **7**, 329 (2017).
- [13] E.S. Trofimova, V.A. Pustovarov, Yu.A. Kuznetsova, A.F. Zatsepin. AIP Conf. Proc. **1886**, 020024 (2017).
- [14] В.И. Петрик. Антистоксовы соединения и материалы на их основе. Обл. типогр. № 1, Иркутск (2012). 400 с.

Редактор Д.В. Жуманов