

Люминофор ближнего и коротковолнового ИК-диапазона на основе ниобата литий-лантана со структурой кубического граната

© Я.В. Бакланова, О.А. Липина, Л.Г. Максимова, И.В. Бакланова,
А.Ю. Чуфаров, А.П. Тютюнник, В.Г. Зубков

Институт химии твердого тела УрО РАН,
Екатеринбург, Россия

E-mail: baklanovay@ihim.uran.ru

Активированные неодимом и гольмием кубические гранаты $\text{Li}_6\text{CaLa}_2\text{Nb}_2\text{O}_{12}:\text{Nd}^{3+}$, Ho^{3+} получены твердофазным методом синтеза. Установлены основные закономерности изменения люминесцентных свойств твердых растворов $\text{Li}_6\text{CaLa}_2\text{Nb}_2\text{O}_{12}:\text{Nd}^{3+}$, Ho^{3+} в видимом, ближнем и коротковолновом инфракрасном диапазоне при возбуждении лазерным излучением с длиной волны 808 nm. Предложен механизм передачи энергии между активными центрами, предполагающий участие ионов Nd^{3+} в качестве сенсibilизаторов люминесценции ионов Ho^{3+} . Низкая фононная энергия, высокая интенсивность люминесценции в диапазоне 2.0–3.0 μm и слабая апконверсионная люминесценция в области 450–780 nm позволяют рассматривать кубические ниобаты лития-лантана $\text{Li}_6\text{CaLa}_2\text{Nb}_2\text{O}_{12}:\text{Nd}^{3+}$, Ho^{3+} в качестве перспективных люминофоров коротковолнового инфракрасного диапазона.

Работа выполнена в соответствии с государственным заданием ИХТТ УрО РАН.

DOI: 10.21883/FTT.2019.05.47603.10F

1. Введение

В настоящее время инфракрасное (ИК) излучение используется в различных областях, таких как биология, медицина, при создании систем дистанционного зондирования, оптической связи и передачи информации. Важным параметром, определяющим сферу применения материалов, люминесцирующих в ИК-области спектра, является длина волны излучения. Так, например, использование в волоконно-оптических линиях связи излучения с длинами волн 1.3 и 1.55 μm в основном обусловлено характеристиками поглощения светонесущего элемента — оптического волокна [1,2]. Диапазон 2–3 μm ограничен для приложений оптической связи из-за высокого поглощения воды в данной спектральной области, но подходит для применения в медико-биологических целях [3–5]. Традиционно излучение в указанном диапазоне достигается за счет $4f-4f$ -переходов в ионах Ho^{3+} , Er^{3+} и Tm^{3+} [3–7]. Однако напрямую перечисленные ионы не могут быть эффективно возбуждены серийными лазерными диодами с длиной волны излучения 808 или 980 nm. Для достижения интенсивной эмиссии в коротковолновой ИК-области в качестве сенсibilизатора используют ионы Nd^{3+} или Yb^{3+} , для которых вероятность поглощения излучения при 808 и 980 nm соответственно, значительно выше. Введение перечисленных редкоземельных ионов в оптическую матрицу обычно производят непосредственно при синтезе соединений путем добавления в исходную смесь соответствующих реактивов. Однако в ряде случаев существует необычная зависимость спектрально-люминесцентных свойств люминофоров даже от следовых концентраций лантаноидов, которые могут содержаться в виде примесей в используемых реактивах, в том числе и квалификации „ос.ч.“. Ранее было обнаружено, что следовые количества ионов Er^{3+}

и Tm^{3+} , не превышающие 10^{-5} – 10^{-6} wt.%, являются причиной возникновения ап-конверсии в видимом спектральном диапазоне в кристаллах $\text{YVO}_4:\text{Nd}^{3+}$ и $\text{KGd}(\text{WO}_4)_2$ [8,9]. Кроме того, для ряда германиевых соединений, допированных неодимом и гольмием, показано, что максимальная интенсивность люминесценции в диапазоне длин волн 2–3 μm наблюдается при следовых концентрациях ионов Ho^{3+} [10–13]. Аналогично, небольшое содержание ионов Tm^{3+} (0.001–0.025 at.%) является достаточным для эффективной сенсibilизации ионов Er^{3+} и заметно увеличивает интенсивность эмиссии при 2.7 μm в $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Er}^{3+}$, Tm^{3+} [14], и, напротив, концентрация Pr^{3+} более 10^{-4} mass.% приводит к заметному уменьшению интенсивности и длительности люминесценции стоксовых ИК-полос излучения ионов Nd^{3+} в диапазоне 0.86–1.40 μm в известном ИК-люминофоре $\text{YPO}_4:\text{Nd}^{3+}$ [15].

Соединения со структурой граната, допированные ионами лантаноидов, являются одними из наиболее широко исследуемых материалов для различных оптических приложений. Для тетрагонального граната $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Hf}_2\text{O}_{12}:\text{Nd}^{3+}$ обнаружена ИК-люминесценция, связанная с присутствием следовых количеств гольмия [16]. В дополнение к люминесценции при длинах волн 1.0–1.8 μm показано усиление ИК-эмиссии в области 2.0–3.0 μm , что объясняется эффективным переносом энергии между ионами Nd^{3+} и Ho^{3+} . В данной работе исследованы оптические свойства новых ИК-люминофоров $\text{Li}_6\text{CaLa}_2\text{Nb}_2\text{O}_{12}:\text{Nd}^{3+}$, Ho^{3+} со структурой кубического граната. Поскольку для ниобатов характерны низкие значения фононной энергии решетки [17,18], не превышающие 800 cm^{-1} , эти соединения могут рассматриваться как перспективные люминофору ближнего и коротковолнового ИК-диапазона.

2. Методика эксперимента

Твердые растворы $\text{Li}_6\text{CaLa}_{2-x-y}\text{Nd}_x\text{Ho}_y\text{Nb}_2\text{O}_{12}$ ($x = 2.7 \cdot 10^{-5} - 0.1$; $y = 4 \cdot 10^{-8} - 0.05$) были получены твердофазным методом. В качестве исходных реагентов использовали La_2O_3 (99.99%), Nd_2O_3 (99.99%) и Ho_2O_3 (99.99%), предварительно отожженные при 900°C в течение 5 h, Nb_2O_5 (99.9%), CaCO_3 (99.9%) и Li_2CO_3 (99.9%) с 10% избытком с учетом летучести лития при отжиге. Смесь исходных компонентов, взятых в стехиометрических количествах, тщательно перетирала и отжигала при температуре 700°C в течение 6 h, далее прессовала в таблетки и обсыпала исходной смесью. Отжиг проводили при 900°C при 12–15 h с промежуточным перетиранием на воздухе. Оксиды лантана и неодима содержали следовые примеси гольмия, которые были определены с помощью масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой на приборе Perkin Elmer Elan 9000 ICP-MS6: $1.2 \cdot 10^{-3}$ mass% Nd^{3+} и $2 \cdot 10^{-6}$ mass% Ho^{3+} в La_2O_3 , $8 \cdot 10^{-3}$ mass% La^{3+} и $4 \cdot 10^{-4}$ mass% Ho^{3+} в Nd_2O_3 . Поскольку содержание гольмия в реактиве La_2O_3 меньше, чем в Nd_2O_3 , то по мере замещения лантана неодимом концентрация Ho^{3+} в $\text{Li}_6\text{CaLa}_{2-x-y}\text{Nd}_x\text{Ho}_y\text{Nb}_2\text{O}_{12}$ увеличивается с $y = 4 \cdot 10^{-8}$ до $y = 4.5 \cdot 10^{-7}$. В твердые растворы с постоянным содержанием неодима $\text{Li}_6\text{CaLa}_{1.975-y}\text{Nd}_{0.025}\text{Ho}_y\text{Nb}_2\text{O}_{12}$ гольмий вводили специально в заданных количествах $y = 0.025$ и $y = 0.05$.

Рентгенофазовый анализ синтезированных соединений осуществляли с помощью дифрактометра STADI-P (STOE), оснащенного линейным позиционно-чувствительным детектором. Съемка проводилась в $\text{Cu } K_{\alpha 1}$ излучении в интервале углов 2θ $5-120^\circ$ с шагом 0.02° . В качестве внешнего стандарта использовали поликристаллический кремний с параметром элементарной ячейки $a = 5.43075(5)$ Å. Идентификация фаз проведена с использованием картотеки PDF2 (ICDD, 2016). Уточнение кристаллических структур соединений проведено методом полнопрофильного анализа Ритвельда с использованием программного пакета GSAS [19,20].

Спектр комбинационного рассеяния света (КРС) соединения $\text{Li}_6\text{CaLa}_{2-x-y}\text{Nd}_x\text{Ho}_y\text{Nb}_2\text{O}_{12}$ ($x = 2.7 \cdot 10^{-5}$; $y = 4 \cdot 10^{-8}$) был записан на спектрометре RENISHAW-1000 ($\lambda = 532$ nm, Nd:YAG, $P = 25$ mW). Спектры поглощения регистрировали в диапазоне длин волн 200–1350 nm с помощью спектрофотометра UV-3600 (Shimadzu) с использованием BaSO_4 (99.9%) в качестве эталона.

Спектры люминесценции в диапазоне длин волн от 1 до 3 μm получены методом синхронной съемки с использованием монохроматора МДР-204 (90° геометрия, дифракционная решетка 300 lines/mm, оптический затвор, осуществляющий модуляцию с частотой 200 Hz, оптический фильтр ИКС 7) и PbS фотосопротивления (ЛОМО-Фотоника). В качестве внешнего источника возбуждения использовался диодный лазер ($\lambda_{\text{ex}} = 808$ nm, $P = 150$ mW, KLM-H808-120-5, ФТИ-Оптроник). Мощность лазерного излучения контролировали прибором

13 PEM 001 (Melles Griot). Для регистрации спектров апконверсионной люминесценции использовали охлаждаемый детектор H10720-01 (Hamamatsu). Кинетику распада возбужденного состояния гольмия 5I_7 регистрировали с использованием осциллографа TDS-3052 (Tektronix). Длительность возбуждающих импульсов варьировалась от 25 ns до 100 ns при частотах повторения 100 Hz–5 kHz. Все вышеуказанные оптические измерения проводились при комнатной температуре.

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Согласно данным рентгеновской дифракции, твердые растворы $\text{Li}_6\text{CaLa}_{2-x-y}\text{Nd}_x\text{Ho}_y\text{Nb}_2\text{O}_{12}$ ($x = 2.7 \cdot 10^{-5} - 0.1$; $y = 4 \cdot 10^{-8} - 0.05$) кристаллизуются в кубической сингонии (пространственная группа $Ia-3d$, $Z = 8$). Все дифракционные рефлексы рентгенограмм исследуемых соединений соответствуют кубической фазе $\text{Li}_6\text{CaLa}_2\text{Nb}_2\text{O}_{12}$ (FIZ ICSD card № 161386), никаких дополнительных пиков от промежуточных фаз или примесей, типичных при твердофазном синтезе, таких как ниобат лития-лантана $\text{La}_2\text{LiNbO}_6$ или оксид лантана La_2O_3 не обнаружено (рис. 1). Структура кубического граната $\text{Li}_6\text{CaLa}_2\text{Nb}_2\text{O}_{12}$ состоит из искаженных додекаэдров $(\text{La}/\text{Ca})\text{O}_8$ и октаэдров NbO_6 , атомы Li частично занимают две кристаллографические позиции: тетраэдрическую ($24d$) и искаженную октаэдрическую ($96h$). Катионы лантана и кальция с отношением 2/3 к 1/3 занимают кристаллографическую позицию ($24c$) с симметрией D_2 (222). Кристаллические параметры твердых растворов и параметры уточнения рентгенограмм приведены в таблице. При замещении ионов La^{3+} ($CR_{\text{VIII}}(\text{La}^{3+}) = 1.160$ Å) ионами Nd^{3+} ($CR_{\text{VIII}}(\text{Nd}^{3+}) = 1.109$ Å) и Ho^{3+} ($CR_{\text{VIII}}(\text{Ho}^{3+}) = 1.015$ Å) [21,22] наблюдается монотонное уменьшение объема элементарной ячейки.

Ранее по результатам КРС-исследований литиевых соединений со структурами тетрагонального и кубического граната $\text{Li}_5\text{La}_3\text{M}_2\text{O}_{12}$ ($M = \text{Ta}, \text{Hf}, \text{Zr}$) было установлено, что полосы комбинационного рассеяния, наблюдаемые до 200 cm^{-1} и выше 600 cm^{-1} , соответствуют колебаниям наиболее тяжелого катиона La и колебаниям

Параметры кристаллических решеток твердых растворов $\text{Li}_6\text{CaLa}_{2-x-y}\text{Nd}_x\text{Ho}_y\text{Nb}_2\text{O}_{12}$ ($x = 2.7 \cdot 10^{-5} - 0.1$; $y = 4 \cdot 10^{-8} - 0.05$) (пространственная группа $Ia-3d$, $Z = 8$)

x	y	a , Å	V , Å ³
$2.7 \cdot 10^{-5}$	$4 \cdot 10^{-8}$	12.72663(6)	2061.30(2)
0.0125	$9 \cdot 10^{-8}$	12.72644(5)	2061.20(2)
0.025	$1.4 \cdot 10^{-7}$	12.72577(5)	2060.88(2)
0.05	$2.4 \cdot 10^{-7}$	12.72397(7)	2060.01(2)
0.1	$4.5 \cdot 10^{-7}$	12.72046(6)	2058.30(2)
0.025	0.025	12.72487(6)	2060.44(2)
0.025	0.05	12.72464(6)	2060.33(2)

M–O, соответственно [23–25]. Для нескольких литий-лантановых оксидов и литиевых гранатов было показано, что колебания лития проявляются в диапазоне $200\text{--}600\text{ cm}^{-1}$ [26]. Из-за сложного характера кристаллического строения литиевых гранатов можно ожидать значительное перекрытие внутренних мод LiO_4 , LiO_6 и других координированных групп, присутствующих в структуре, и, следовательно, сложности в интерпретации спектров комбинационного рассеяния. Тем не менее, профиль КРС спектра $\text{Li}_6\text{CaLa}_2\text{Nb}_2\text{O}_{12}$ с минимальной концентрацией допантов близок к таковому для ку-

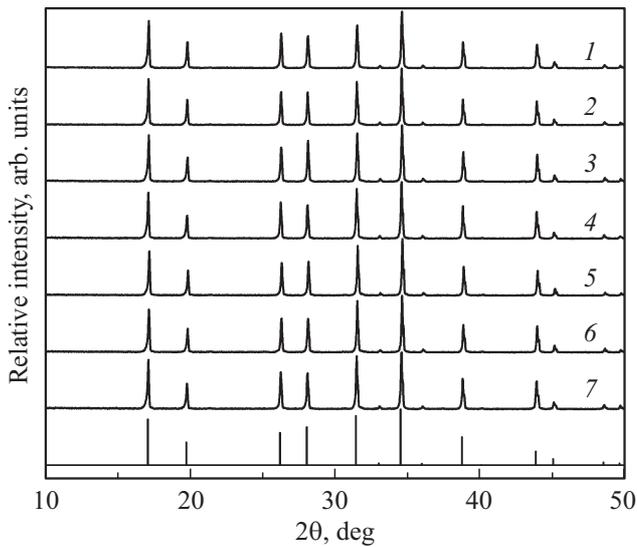


Рис. 1. Рентгенограммы твердых растворов $\text{Li}_6\text{CaLa}_{2-x-y}\text{Nd}_x\text{Ho}_y\text{Nb}_2\text{O}_{12}$ при $x = 2.7 \cdot 10^{-5}$, $y = 4 \cdot 10^{-8}$ (1), $x = 0.0125$, $y = 9 \cdot 10^{-8}$ (2), $x = 0.025$, $y = 1.4 \cdot 10^{-7}$ (3), $x = 0.05$, $y = 2.4 \cdot 10^{-7}$ (4), $x = 0.1$, $y = 4.5 \cdot 10^{-7}$ (5), $x = 0.025$, $y = 0.025$ (6) и $x = 0.025$, $y = 0.05$ (7), вертикальные штрихи — положение разрешенных рефлексов $\text{Li}_6\text{CaLa}_2\text{Nb}_2\text{O}_{12}$ (FIZ ICSD card № 161386).

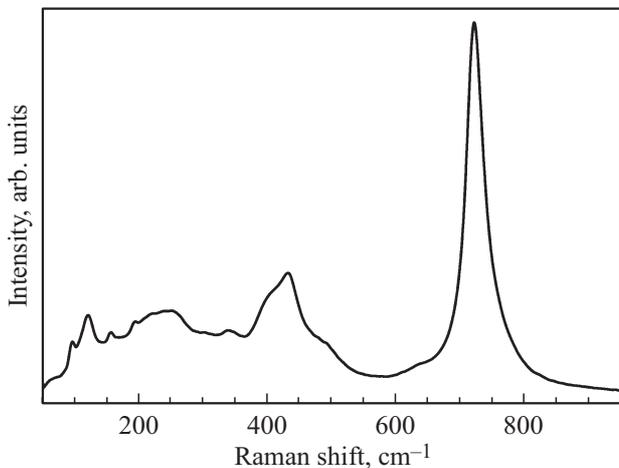


Рис. 2. Спектр комбинационного рассеяния кубического граната $\text{Li}_6\text{CaLa}_{2-x-y}\text{Nd}_x\text{Ho}_y\text{Nb}_2\text{O}_{12}$ ($x = 2.7 \cdot 10^{-5}$; $y = 4 \cdot 10^{-8}$).

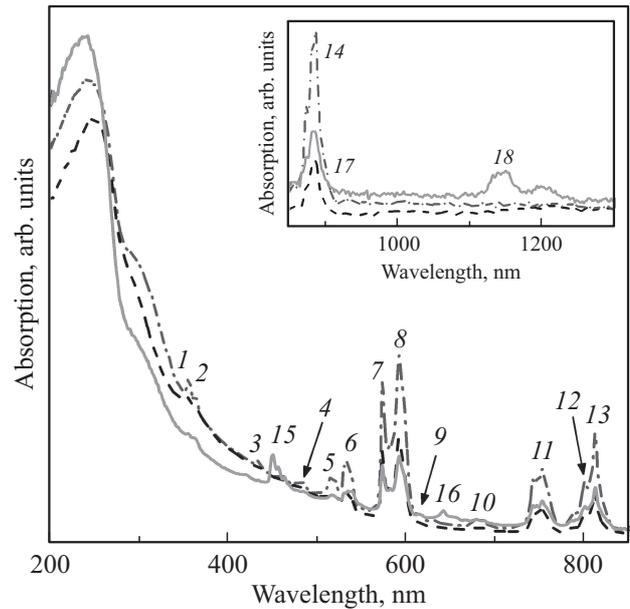


Рис. 3. Спектры поглощения соединений $\text{Li}_6\text{CaLa}_{2-x-y}\text{Nd}_x\text{Ho}_y\text{Nb}_2\text{O}_{12}$ при $x = 0.1$, $y = 4.5 \cdot 10^{-7}$ (штрихпунктирная линия), $x = 0.025$, $y = 1.4 \cdot 10^{-7}$ (штриховая линия) и $x = 0.025$, $y = 0.05$ (сплошная линия) в диапазоне $200\text{--}850\text{ nm}$. Вставка: спектры поглощения соединений в диапазоне $850\text{--}1300\text{ nm}$. Переходы: Nd^{3+} : $^4I_{9/2} \rightarrow ^2L_{15/2}$, $^4D_{7/2}$ (1), $^2I_{11/2}$, $^4D_{1/2}$, $^4D_{5/2}$, $^4D_{3/2}$ (2), $^2P_{1/2}$, $^2D_{5/2}$ (3), $^2K_{15/2}$, $^4G_{11/2}$, $^2D_{3/2}$, $^2G_{9/2}$ (4), $^4G_{9/2}$ (5), $^2K_{13/2}$, $^4G_{7/2}$ (6), $^2G_{7/2}$ (7), $^4G_{5/2}$ (8), $^2H_{11/2}$ (9), $^4F_{9/2}$ (10), $^4S_{3/2}$, $^4F_{7/2}$ (11), $^2H_{9/2}$ (12), $^4F_{5/2}$ (13), $^4F_{3/2}$ (14), Ho^{3+} : $^3I_8 \rightarrow ^5G_6$, 5F_1 (15), $^5I_8 \rightarrow ^5F_5$ (16), $^5I_8 \rightarrow ^5I_5$ (17), $^5I_8 \rightarrow ^5I_6$ (18).

бического граната $\text{Li}_6\text{La}_3\text{Ta}_{1.5}\text{Y}_{0.5}\text{O}_{12}$ (пространственная группа $Ia\text{--}3d$, $Z = 8$) (рис. 2). Линии КРС в диапазоне $100\text{--}170\text{ cm}^{-1}$ и широкую линию с максимумом при 720 cm^{-1} следует отнести к валентным колебаниям додекаэдров $(\text{La}/\text{Ca})\text{O}_8$ и октаэдров NbO_6 , соответственно, а диапазон между 300 и 600 cm^{-1} приписать как внутренним колебаниям лития, так и деформационным колебаниям в октаэдре NbO_6 . Внутренние моды октаэдров LiO_6 проявляются в диапазоне $200\text{--}300\text{ cm}^{-1}$, тогда как внутренние моды тетраэдров LiO_4 наблюдаются в диапазоне $350\text{--}600\text{ cm}^{-1}$. Эффективная энергия фононов, вовлеченных преимущественно в процесс мультифононных безызлучательных переходов, равна или ниже энергии самой высокоэнергетичной колебательной моды. Таким образом, максимум фононной энергии составляет $\sim 720\text{ cm}^{-1}$, и, соответственно, кубический гранат $\text{Li}_6\text{CaLa}_2\text{Nb}_2\text{O}_{12}$ может быть рассмотрен в качестве перспективной оптической матрицы при создании материала для генерации излучения в ИК-диапазоне.

На рис. 3 приведены спектры поглощения $\text{Li}_6\text{CaLa}_{2-x-y}\text{Nd}_x\text{Ho}_y\text{Nb}_2\text{O}_{12}$ ($x = 0.1$, $y = 4.5 \cdot 10^{-7}$; $x = 0.025$, $y = 1.4 \cdot 10^{-7}$ и $x = 0.025$, $y = 0.05$), зарегистрированные в диапазоне длин волн $200\text{--}1350\text{ nm}$. Отмеченные на рис. 3 характерные полосы поглощения связаны с переходами $4f\text{--}4f$ из основного состояния на

ряд возбужденных уровней ионов Nd^{3+} и Ho^{3+} . Наличие интенсивной полосы поглощения около 808 nm, обусловленной переходом ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4F_{5/2} + {}^2H_{9/2}$ в ионе Nd^{3+} , свидетельствует о возможности использования для возбуждения излучения коммерческого лазерного диода. Как и следовало ожидать, интенсивность линий поглощения возрастает с увеличением концентрации ионов Nd^{3+} и Ho^{3+} . Полосы, связанные с переходами в ионах Ho^{3+} , не наблюдаются на спектрах поглощения соединений с низкой концентрацией гольмия. Спектр $\text{Li}_6\text{CaLa}_{1.925}\text{Nd}_{0.025}\text{Ho}_{0.05}\text{Nb}_2\text{O}_{12}$ содержит очень слабые линии при $\sim 450, 650, 900$ и 1150 nm, соответствующие переходам на уровни (${}^5G_6, {}^5F_1$), ${}^5F_5, {}^5I_5$ и 5I_6 иона Ho^{3+} . Близость полос поглощения при 900 и 905 nm, отнесенных к переходам ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4F_{3/2}$ в Nd^{3+} и ${}^5I_8 \rightarrow {}^5I_5$ в Ho^{3+} , указывает на возможность использования ионов Nd^{3+} в качестве источника накачки ионов Ho^{3+} .

Типичный спектр люминесценции твердых растворов $\text{Li}_6\text{CaLa}_{2-x-y}\text{Nd}_x\text{Ho}_y\text{Nb}_2\text{O}_{12}$ ($x = 2.7 \cdot 10^{-5} - 0.1$; $y = 4 \cdot 10^{-8} - 0.05$), записанный в диапазоне $1.0 - 3.0 \mu\text{m}$ при возбуждении лазерным диодом с длиной волны 808 nm, представлен на рис. 4, а. Спектр содержит эмиссионные полосы, соответствующие серии $4f-4f$ -переходов в ионах неодима и гольмия. Наблюдаемое расщепление линий можно приписать к различным межуровневым переходам [27,28]. Линии в диапазоне длин волн $1.0 - 1.9 \mu\text{m}$ связаны с переходами ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}, {}^4I_{13/2}$ и ${}^4I_{15/2}$ в ионе Nd^{3+} .

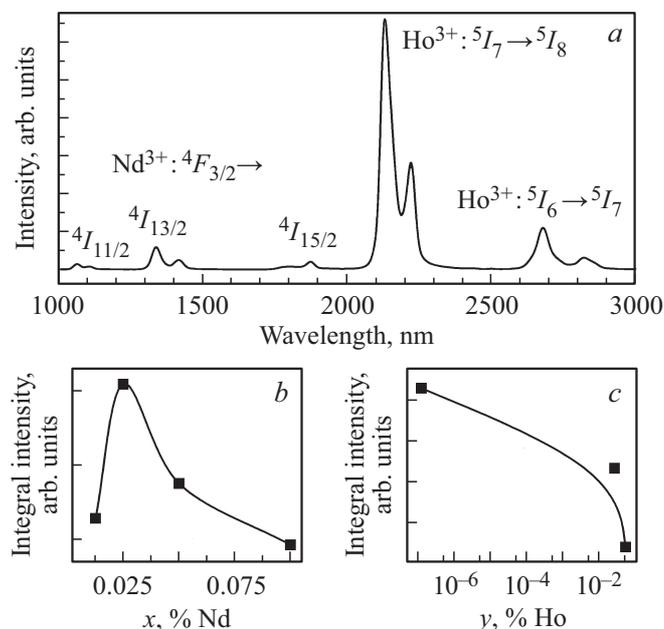


Рис. 4. Спектр люминесценции ($\lambda_{\text{ex}} = 808$ nm) $\text{Li}_6\text{CaLa}_{1.975-y}\text{Nd}_{0.025}\text{Ho}_y\text{Nb}_2\text{O}_{12}$ ($y = 1.4 \cdot 10^{-7}$) (а), концентрационные зависимости интенсивности линии при $2.1 \mu\text{m}$ от содержания неодима и гольмия в $\text{Li}_6\text{CaLa}_{2-x-y}\text{Nd}_x\text{Ho}_y\text{Nb}_2\text{O}_{12}$ ($x = 0.0125 - 0.1$; $y = 9 \cdot 10^{-8} - 4.5 \cdot 10^{-7}$) (б) и $\text{Li}_6\text{CaLa}_{1.975-y}\text{Nd}_{0.025}\text{Ho}_y\text{Nb}_2\text{O}_{12}$ ($y = 1.4 \cdot 10^{-7} - 0.05$) (с).

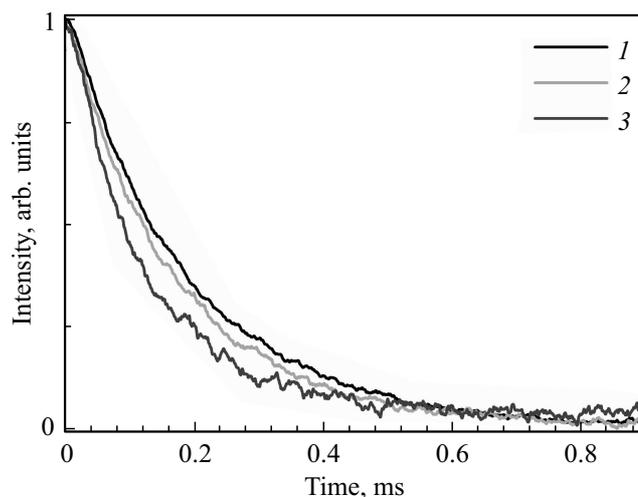


Рис. 5. Кривые затухания люминесценции ($\lambda_{\text{ex}} = 808$ nm, $\lambda_{\text{em}} = 2.1 \mu\text{m}$) $\text{Li}_6\text{CaLa}_{1.975-y}\text{Nd}_{0.025}\text{Ho}_y\text{Nb}_2\text{O}_{12}$ при $y = 1.4 \cdot 10^{-7}$ (1), $y = 0.025$ (2) и $y = 0.05$ (3).

Из-за спектральных характеристик оптического фильтра ИКС7, линия при $0.9 \mu\text{m}$, соответствующая переходу ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$, не была зарегистрирована. К переходам ${}^5I_7 \rightarrow {}^5I_8$ и ${}^5I_6 \rightarrow {}^5I_7$ в ионе Ho^{3+} следует отнести наиболее интенсивные линии с максимумами при 2.1 и $2.7 \mu\text{m}$. Так как ионы гольмия содержатся главным образом в исходном реактиве оксида неодима, увеличение концентрации Nd^{3+} в $\text{Li}_6\text{CaLa}_{2-x-y}\text{Nd}_x\text{Ho}_y\text{Nb}_2\text{O}_{12}$ приводит к постепенному росту концентрации гольмия в образцах. Соответственно, интенсивность излучения увеличивается с содержанием Nd^{3+} до достижения максимума при $x = 0.025$ и $y = 1.4 \cdot 10^{-7}$ в $\text{Li}_6\text{CaLa}_{2-x-y}\text{Nd}_x\text{Ho}_y\text{Nb}_2\text{O}_{12}$ (рис. 4, б, с). Дальнейшее увеличение концентрации допантов приводит к уменьшению интенсивности люминесценции вследствие концентрационного тушения.

Кривые затухания люминесценции, зарегистрированные при длине волны $2.1 \mu\text{m}$ при возбуждении лазерным диодом с длиной волны 808 nm для составов $\text{Li}_6\text{CaLa}_{1.975-y}\text{Nd}_{0.025}\text{Ho}_y\text{Nb}_2\text{O}_{12}$ ($y = 1.4 \cdot 10^{-7} - 0.05$) демонстрируют экспоненциальный профиль (рис. 5). Величины времени жизни 5I_7 уровня в ионах Ho^{3+} для этих соединений составляют 186, 164 и $124 \mu\text{s}$ при $y = 1.4 \cdot 10^{-7}$, $y = 0.025$ и $y = 0.05$, и близки к значениям, полученным для допированных гольмием фосфатов и германатов [12,29,30].

Механизм многоступенчатых процессов переноса энергии, включающий участие ионов Nd^{3+} в качестве сенсibilизаторов инфракрасной люминесценции ионов Ho^{3+} , представлен на рис. 6 и типичен для соединений, допированных неодимом и гольмием [30-33]. При поглощении излучения лазерного диода с длиной волны 808 nm происходит переход Nd^{3+} из основного состояния ${}^4I_{9/2}$ в возбужденное состояние ${}^4F_{5/2} + {}^2H_{9/2}$ с последующим безызлучательным переходом на уровень ${}^4F_{3/2}$. Дальнейшие переходы ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}, {}^4I_{11/2},$

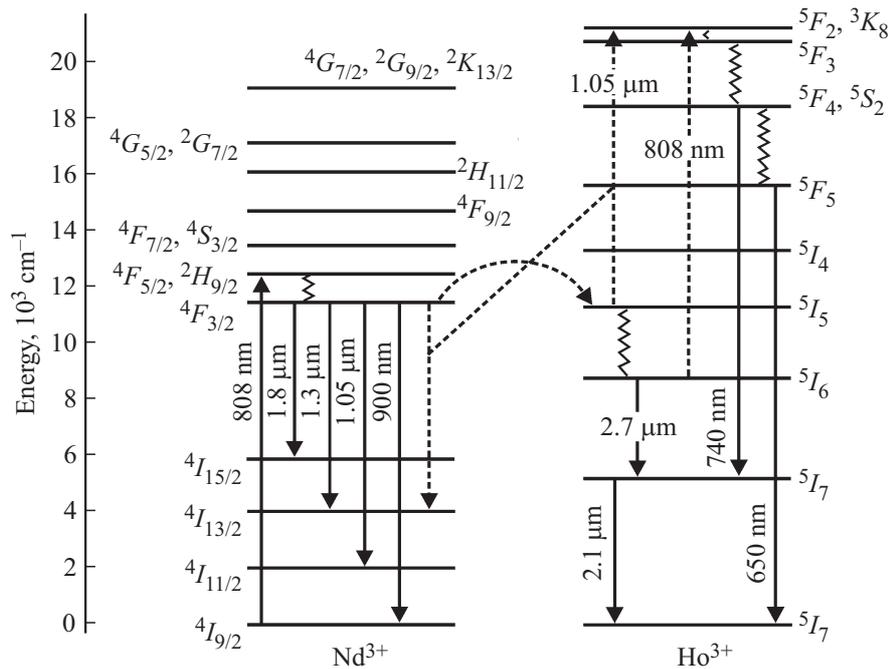


Рис. 6. Схема межуровневых переходов, возбуждения и излучения для ионов Nd^{3+} и Ho^{3+} в гранатах $\text{Li}_6\text{CaLa}_2\text{Nb}_2\text{O}_{12}:\text{Nd}^{3+}, \text{Ho}^{3+}$ ($\lambda_{\text{ex}} = 808 \text{ nm}$). Пунктирными линиями изображены процессы переноса энергии, мультифононной релаксации и кросс-релаксации, поглощения энергии возбужденным состоянием; непрерывными линиями — излучательные процессы.

$4I_{13/2}$ и $4I_{15/2}$ сопровождаются появлением серии линий в ИК-диапазоне с максимумами при 0.90, 1.05, 1.30 и $1.80 \mu\text{m}$ соответственно. Однако из-за близости энергии уровней $4F_{3/2}$ ($\sim 11450 \text{ cm}^{-1}$) иона Nd^{3+} и $4I_5$ ($\sim 11400 \text{ cm}^{-1}$) иона Ho^{3+} часто наблюдается процесс передачи энергии от донора (Nd^{3+}) к акцептору (Ho^{3+}) по схеме: $4F_{3/2}(\text{Nd}^{3+}) + 5I_8(\text{Ho}^{3+}) \rightarrow 4I_{9/2}(\text{Nd}^{3+}) + 5I_5(\text{Ho}^{3+})$. Последующий безызлучательный переход с уровня $5I_5$ приводит к заселению нижележащего уровня $5I_6$, с которого происходит переход на $5I_7$ состояние, сопровождающийся эмиссией при $2.7 \mu\text{m}$. В случае соединений $\text{Li}_6\text{CaLa}_2\text{Nd}_x\text{Ho}_y\text{Nb}_2\text{O}_{12}$ наиболее интенсивная линия с максимумом при $2.1 \mu\text{m}$ соответствует переходу $5I_7 \rightarrow 5I_8$ в ионах Ho^{3+} .

Важно отметить, что для твердых растворов $\text{Li}_6\text{CaLa}_{2-x-y}\text{Nd}_x\text{Ho}_y\text{Nb}_2\text{O}_{12}$ соотношение интенсивностей линий в диапазоне $1.0\text{--}1.9 \mu\text{m}$ существенно отличается от наблюдаемых в различных люминесцентных соединениях, активированных неодимом, для которых линия при $\sim 1.1 \mu\text{m}$, соответствующая переходу $\text{Nd}^{3+}: 4F_{3/2} \rightarrow 4I_{11/2}$, является наиболее интенсивной [28,34,35]. Аномально низкому значению интенсивности данной линии в случае $\text{Li}_6\text{CaLa}_{1.975-y}\text{Nd}_{0.025}\text{Ho}_y\text{Nb}_2\text{O}_{12}$, может способствовать процесс кросс-релаксации между ионами Nd^{3+} и Ho^{3+} по схеме: $4F_{3/2}(\text{Nd}^{3+}) + 5I_5(\text{Ho}^{3+}) \rightarrow 4I_{11/2}(\text{Nd}^{3+}) + 5F_2, 3K_8(\text{Ho}^{3+})$. В этом случае следует ожидать появление апконверсии люминесценции в видимом диапазоне при возбуждении лазерным диодом с длиной волны 808 nm .

Типичный спектр апконверсионной люминесценции в области длин волн $450\text{--}780 \text{ nm}$ исследуемых соединений представлен на рис. 7. Линии с низкой интенсивностью при 650 и 750 nm соответствуют переходам $5F_3 \rightarrow 5I_8$ и $5F_4, 5S_2 \rightarrow 5I_8$ в ионе Ho^{3+} . Подавление апконверсионных процессов в видимой спектральной области является необходимым условием для увеличения квантового выхода люминесценции в ИК-диапазоне [12,13]. Увеличение концентрации гольмия приводит лишь к незначительному росту интенсивности линий, и, соответственно, является подтвержде-

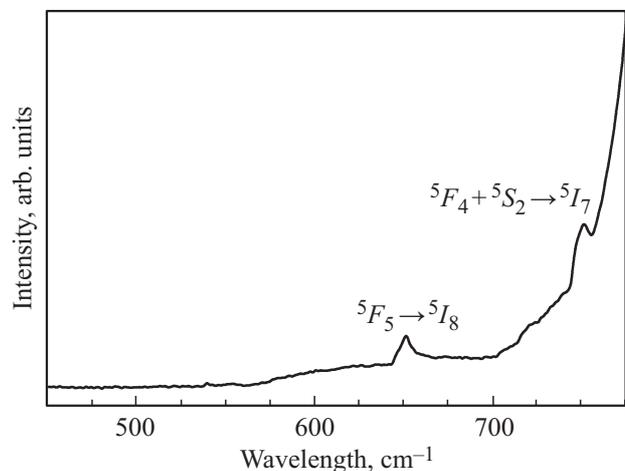


Рис. 7. Спектр апконверсионной люминесценции ($\lambda_{\text{ex}} = 808 \text{ nm}$) соединения $\text{Li}_6\text{CaLa}_{1.875}\text{Nd}_{0.025}\text{Ho}_{0.05}\text{Nb}_2\text{O}_{12}$.

нием эффективности данных соединений в качестве люминофоров коротковолнового ИК-диапазона. Вследствие слабой интенсивности линий, зависимость интенсивности апконверсионной люминесценции от подводимой мощности возбуждения, позволяющая определить число поглощенных ИК-фотонов, необходимых для излучения одного фотона в видимой области спектра, не может быть корректно измерена. Основываясь на расположении энергетических уровней иона гольмия и учитывая ранее полученные данные для германиевых соединений [12], следует ожидать протекание двухфотонного процесса. Таким образом, заполнение 5F_2 , 3K_8 уровня иона Ho^{3+} может происходить двумя различными путями: кросс-релаксационным процессом, по указанной выше схеме, и, в меньшей мере, за счет поглощения возбужденным состоянием в Ho^{3+} : $^5I_5 (\text{Ho}^{3+}) + h\nu \rightarrow ^5F_2$, $^3K_8 (\text{Ho}^{3+})$ [31,36,37]. Соответственно, последующие безызлучательные переходы с уровня 5F_2 , 3K_8 приводят к заселению нижележащих уровней 5F_4 , 5S_2 и 5F_5 , с которых происходят переходы на 5I_7 и основное 5I_8 состояния, сопровождающиеся слабой эмиссией при 650 и 750 nm, соответственно.

4. Заключение

Впервые синтезированы твердые растворы $\text{Li}_6\text{CaLa}_2\text{Nb}_2\text{O}_{12}:\text{Nd}^{3+}$, Ho^{3+} , исследованы спектрально-люминесцентные свойства и продемонстрирована вероятность использования данных соединений в качестве люминофоров ближнего и коротковолнового ИК-диапазона. Рентгенограммы соединений проиндексированы в кубической сингонии, пространственная группа $Ia-3d$, $Z = 8$. Максимум фононной энергии по данным КРС составляет $\sim 720 \text{ cm}^{-1}$. Спектры люминесценции ниобатов $\text{Li}_6\text{CaLa}_{2-x-y}\text{Nd}_x\text{Ho}_y\text{Nb}_2\text{O}_{12}$ в диапазоне $1.0-3.0 \mu\text{m}$ содержат ряд линий, соответствующих характерным переходам в ионах Nd^{3+} и Ho^{3+} . Следовые количества ионов гольмия и, соответственно, крайне низкое отношение допантов Ho^{3+} и Nd^{3+} позволяют получить интенсивную эмиссию в коротковолновой ИК-области спектра. Наибольшая интенсивность излучения достигается при $x = 0.025$ и $y = 4 \cdot 10^{-8}$ в $\text{Li}_6\text{CaLa}_{2-x-y}\text{Nd}_x\text{Ho}_y\text{Nb}_2\text{O}_{12}$. При возбуждении лазерным диодом с длиной волны 808 nm зарегистрирована слабая апконверсионная люминесценция в видимом диапазоне длин волн. Анализ полученных результатов позволяет сделать вывод о том, что в кубических гранатах $\text{Li}_6\text{CaLa}_2\text{Nb}_2\text{O}_{12}:\text{Nd}^{3+}$, Ho^{3+} ионы Nd^{3+} выступают в качестве сенситизаторов ионов Ho^{3+} , способствуя интенсивной коротковолновой ИК-люминесценции.

Рентгенографические исследования проведены в ЦКП „Рентгеноструктурный анализ“ при ИХТТ УрО РАН. Спектроскопия комбинационного рассеяния выполнена в ЦКП „Состав вещества“ при ИВТЭ УрО РАН. Я.В. Бакланова благодарит за поддержку СП-3310.2018.1.

Список литературы

- [1] H. Kaushal, G. Kaddoum. *IEEE Commun. Surv. Tut.* **19**, 57 (2017).
- [2] N. Healy, U. Gibson, A.C. Peacock. *Semicond. Sci. Technol.* **33**, 023001 (2018).
- [3] F.K. Tittel, D. Richter, A. Fried. In: *Solid-State MidInfrared Laser Sources* / Ed. I.T. Sorokina, K.L. Vodopyanov. Springer-Verlag Berlin Heidelberg Ltd, Berlin. (2003). P. 458.
- [4] A. Godard. *C. R. Physique* **8**, 1100 (2007).
- [5] K. Scholle, S. Lamrini, P. Koopmann, P. Fuhrberg. In: *Frontiers in Guided Wave Optics and Optoelectronics* / Ed. B.P. Pal. Intech Open Limited, London. (2010). P. 472.
- [6] M. Pollnau, S.D. Jackson. In: *Solid-State MidInfrared Laser Sources* / Ed. I.T. Sorokina, K.L. Vodopyanov. Springer-Verlag Berlin Heidelberg Ltd, Berlin. (2003). P. 221.
- [7] S.D. Jackson. *Nat. Photonics*, **6**, 423 (2012); I.T. Sorokina, V.V. Dvoyrin, N. Tolstik, E. Sorokin. *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.* **20**, 090341 (2014).
- [8] I.A. Khodasevich, A.S. Grabtchikov, A.A. Kornienko, E.B. Dunina. *Opt. Spectrosc.* **119**, 759 (2015).
- [9] I.A. Khodasevich, A.A. Kornienko, E.B. Dunina. *A.S. Grabtchikov. J. Appl. Spectrosc.* **81**, 1056 (2015).
- [10] О.А. Липина, Л.Л. Сураг, А.П. Тютюнник, В.Г. Зубков. *Оптика и спектроскопия* **121**, 562 (2016).
- [11] Y.V. Baklanova, A.N. Enyashin, L.G. Maksimova, A.P. Tyutyunnik, A.Yu. Chufarov, E.V. Gorbатов, I.V. Baklanova, V.G. Zubkov. *Ceram. Int.* **44**, 6959 (2018).
- [12] Y.V. Baklanova, O.A. Lipina, A.N. Enyashin, L.L. Surat, A.P. Tyutyunnik, N.V. Tarakina, A. Dominic Fortes, A.Yu. Chufarov, E.V. Gorbатов, V.G. Zubkov. *Dalton Trans.* **47**, 14041 (2018).
- [13] М.А. Мелкозерова, Я.В. Бакланова, О.А. Липина, А.Ю. Чуфаров, А.П. Тютюнник, В.Г. Зубков. *ФТТ* **60**, 358 (2018).
- [14] G. Chai, G. Dong, J. Qiu, Q. Zhang, Z. Yan. *J. Phys. Chem. C* **116**, 19941 (2012).
- [15] O.Ya. Manashirov, A.N. Georgobiani, V.B. Gutan, E.M. Zvereva, A.N. Lobanov. *Inorg. Mater.* **47**, 1006 (2011).
- [16] Y.V. Baklanova, O.A. Lipina, L.G. Maksimova, A.P. Tyutyunnik, I.I. Leonidov, T.A. Denisova, V.G. Zubkov. *Spectrochim. Acta A* **180**, 105 (2017).
- [17] G. Blasse, A.F. Corsmit. *J. Solid State Chem.* **6**, 513 (1973).
- [18] G. Blasse, M.J.J. Lammers, H.C.G. Verhaar, L.H. Brixner, C.C. Torardi. *J. Solid State Chem.* **60**, 258 (1985).
- [19] B.H. Toby. *J. Appl. Crystallogr.* **34**, 210 (2001).
- [20] A.C. Larson, R.B. Von Dreele. *General Structure Analysis System (GSAS)*. Los Alamos, NM (2004). Los Alamos National Laboratory Report LAUR 86-748.
- [21] R.D. Shannon, C.T. Prewitt. *Acta Crystallogr. B* **25**, 925 (1969).
- [22] Y.Q. Jia. *J. Solid State Chem.* **95**, 184 (1991).
- [23] L. Dhivya, R. Murugan. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **6**, 17606 (2014).
- [24] S. Narayanan, G.T. Hitz, E.D. Wachsman, V. Thangaduraia. *J. Electrochem. Soc.* **162**, A1772 (2015).
- [25] I.I. Leonidov, Y.V. Baklanova, L.G. Maksimova, A.P. Tyutyunnik, L.A. Akashev, E.G. Vovkotrub, T.A. Denisova, V.G. Zubkov. *J. Alloys Compd.* **686**, 204 (2016).
- [26] G. Larraz, A. Orera, M.L. Sanjuan. *J. Mater. Chem. A* **1**, 11419 (2013); [S. Narayana, G.T. Hitz, E.D. Wachsman, V. Thangaduraia. *J. Electrochem. Soc.* **162**, A1772 2015.]
- [27] J.B. Gruber, G.W. Burdick, U.V. Valiev, K.L. Nash, S.A. Rakhimov, D.K. Sardar. *J. Appl. Phys.* **106**, 113110 (2009).

- [28] M. Pokhrel, N. Ray, G.A. Kumar, D.K. Sardar. Opt. Mater. Express **2**, 235 (2012).
- [29] Y. Tian, R. Xu, L. Hu, J. Zhang. J. Appl. Phys. **110**, 033502 (2011).
- [30] Y. Liu, M. Hu, Y. Wan, Z. You, J. Li, Z. Zhu, C. Tu. J. Lumin. **201**, 143 (2018).
- [31] J. Yuan, S.X. Shen, W.C. Wang, M.Y. Peng, Q.Y. Zhang, Z.H. Jiang. J. Appl. Phys. **114**, 133506 (2013).
- [32] J. Yuan, S.X. Shen, D.D. Chen, Q. Qian, M.Y. Peng, Q.Y. Zhang. J. Appl. Phys. **113**, 173507 (2013).
- [33] L.X. Li, W.C. Wang, C.F. Zhang, J. Yuan, B. Zhou, Q.Y. Zhang. Opt. Mater. Express **5**, 2904 (2016).
- [34] M.J. Weber, T.E. Varitimos. J. Appl. Phys. **42**, 499 (1971).
- [35] J.W. Stouwdam, F.C.J.M. Veggel. Nano Lett. **2**, 733 (2002).
- [36] N.K. Giri, D.K. Rai, S.B. Rai. Appl. Phys. **104**, 113107 (2008).
- [37] R.S. Yadav, R.V. Yadav, A. Bahadur, S.B. Rai. RSC Adv. **6**, 51768 (2016).

Редактор Т.Н. Василевская