

КРАТКОЕ СООБЩЕНИЕ

ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА НАНОПОРОШКОВ $\text{Yb}^{3+}:(\text{Gd}_x\text{Y}_{1-x})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ПРИ ИЗОМОРФНОМ ЗАМЕЩЕНИИ ИОНОВ Y^{3+} ИОНАМИ Gd^{3+}

© 2022 г. Д. В. Бульга^{1, *}, Р. В. Садовничий²,
К. В. Дукельский^{1, 2, 3}, С. К. Евстропьев^{1, 2, 3}

¹Университет ИТМО, Кронверкский пр., 49, Санкт-Петербург, 197101 Россия

²НПО ГОИ им. С. И. Вавилова, ул. Бабушкина, 36, к. 1, Санкт-Петербург, 192171 Россия

³Санкт-Петербургский государственный университет телекоммуникаций
им. проф. А. А. Бонч-Бруевича, пр. Большевиков, 22, к. 1, Санкт-Петербург, 193232 Россия

⁴Санкт-Петербургский государственный технологический институт (Технический университет),
Московский пр., 26, Санкт-Петербург, 190013 Россия

*e-mail: dmbulyga@yandex.ru

Поступила в редакцию 30.07.2021 г.

После доработки 24.11.2021 г.

Принята к публикации 06.12.2021 г.

В работе приведены результаты исследования влияния изоморфного замещения ионов Y^{3+} на ионы Gd^{3+} на структуру и люминесцентные свойства нанопорошков иттрий-алюминиевого граната, активированного ионами Yb^{3+} , полученных полимерно-солевым методом. Для изучения структуры материала были использованы методы рентгенофазового анализа, а также люминесцентной и инфракрасной спектроскопии. Установлено, что при увеличении содержания ионов Gd^{3+} в структуре граната наблюдается монотонное расширение элементарной ячейки кристаллов и увеличение ширины полосы люминесценции Yb^{3+} .

Ключевые слова: иттрий-алюминиевый гранат, люминесценция, ионный радиус

DOI: 10.31857/S0132665122020032

ВВЕДЕНИЕ

Кристаллы иттрий-алюминиевого граната (ИАГ), активированные редкоземельными ионами, обладают высокими люминесцентными свойствами, и широко используются в лазерной технике, оптике и оптоэлектронике [1–8]. Наиболее широко в лазерных системах применяются монокристаллы активированного ИАГ, процесс получения которых довольно длителен и трудоемок [6]. Развитие в последние десятилетия технологии получения лазерной керамики на основе активированных ИАГ, свойства которой не уступают характеристикам аналогичных монокристаллов [2, 3], в значительной мере обусловлено применением в качестве исходных материалов высокодисперсных нанопорошков [4, 5].

Нанопорошки ИАГ, активированные различными редкоземельными ионами, используются в качестве люминофоров [7], исходных материалов при синтезе лазерной керамики [5], а также играют роль люминесцентного компонента при создании некоторых активных оптических волокон [8].

Кристаллы и керамика, легированные иттербием, являются перспективными лазерными средами из-за особенностей электронной структуры ионов Yb^{3+} . Негативные

эффекты, такие как концентрационное тушение люминесценции, поглощение в возбужденном состоянии и кросс-релаксация, не характерны для материалов, легированных иттербием.

Широкополосная люминесценция ионов Yb^{3+} позволяет создавать высокоэффективные фемтосекундные лазеры на основе керамики $\text{Yb}:\text{YAG}$ [6, 9]. Увеличение ширины полосы люминесценции позволяет создавать лазеры с синхронизацией мод с меньшей длительностью импульсов [10], что может быть достигнуто за счет использования неупорядоченных кристаллов. Этот подход был реализован в [11–13] путем замещения ионов Al^{3+} ионами Sc^{3+} в керамике $\text{Yb}^{3+}:\text{YAG}$, что привело к заметному уширению полосы люминесценции ионов Yb^{3+} . В [12] сообщалось о создании лазера с синхронизацией мод на основе керамики ИАГ, однако данные о влиянии содержания гадолиния на свойства материала отсутствовали.

Цель настоящей работы – изучение влияния изоморфного замещения ионов Y^{3+} на ионы Gd^{3+} на кристаллическую структуру и люминесцентные свойства нанокристаллических порошков $\text{Yb}^{3+}:(\text{Gd}_x\text{Y}_{1-x})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (1 мас. % иттербия), полученных низко-температурным полимерно-солевым методом.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Для синтеза порошков были использованы водные растворы $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$, YbCl_3 , $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$. Для изготовления растворов использовали дистиллированную воду, а использованные реактивы имели квалификацию “ос. ч.”. Растворы солей смешивались с водным раствором поливинилпирролидона (ПВП), полученную смесь тщательно перемешивали при комнатной температуре магнитной мешалкой в течение 1 ч.

Полученные композиционные растворы подвергали высушиванию в сушильном шкафу при температуре 70°C . Высушенные органо-неорганические композиты подвергались термообработке в лабораторной электропечи при температуре 1000°C в течение 2 ч. Использованный режим термообработки обеспечивает полное разложение солей металлов и ПВП и удаление газообразных продуктов [7]. В табл. 1 приведены химические составы исходных композиционных растворов. Степень замещения ионов Y^{3+} ионами Gd^{3+} в полученных порошках варьировали от 0 до 100% ($0 \leq x \leq 1$).

Исследование кристаллической структуры синтезированных порошков осуществляли методом рентгенофазового анализа при помощи дифрактометра Rigaku Ultima IV. На основании полученных данных проводили оценку среднего размера кристаллов в полученных материалах по формуле Шеррера. При расчете были использованы значения полуширины наиболее интенсивного пика (34.005°).

Люминесцентные свойства порошков исследовали при помощи экспериментальной установки, подробно описанной в [13]. Возбуждение люминесценции осуществляли с помощью лазерного диода с рабочей длиной волны 975 нм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

На рис. 1 представлены рентгенограммы порошков $\text{Yb}^{3+}:(\text{Gd}_{0.3}\text{Y}_{0.7})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ и $\text{Yb}^{3+}:\text{Gd}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$. На рентгенограммах порошков с частичным замещением ионов Y^{3+} ионами Gd^{3+} ($x \leq 0.6$) наблюдали пики кубических кристаллов граната (рис. 1а). Образец с $x = 0.8$ состоит из фаз GdAlO_3 и $(\text{Gd}_{0.5}\text{Y}_{0.5})\text{AlO}_3$, фазы ИАГ обнаружено не было. При полном замещении иттрия гадолинием также не наблюдается формирование этой кристаллической фазы, и на рентгенограмме этого порошка наблюдаются пики GdAlO_3 (рис. 1б).

Таблица 1. Химический состав растворов, использованных для синтеза нанопорошков $\text{Yb}^{3+}:(\text{Gd}_x\text{Y}_{1-x})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$

x	Химический состав раствора, мас. %					
	$\text{Y}(\text{NO}_3)_3$	$\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3$	YbCl_3	ПВП	H_2O
0	1.56	0	2.01	0.02	4.49	91.92
0.03	1.51	0.06	2.01	0.02	4.49	91.91
0.1	1.40	0.19	2.01	0.02	4.49	91.89
0.2	1.25	0.39	2.01	0.02	4.49	91.85
0.3	1.09	0.58	2.01	0.02	4.48	91.81
0.4	0.93	0.78	2.01	0.02	4.48	91.78
0.6	0.62	1.17	2.01	0.02	4.48	91.71
0.8	0.31	1.55	2.01	0.02	4.48	91.64
1	0	1.94	2.01	0.02	4.47	91.57

Данные рентгенофазового анализа показали, что содержание Gd оказывает существенное влияние на размеры элементарных ячеек кристаллов граната (табл. 2). Наблюдаемые изменения в размерах элементарных ячеек и образование других кристаллических фаз при больших степенях замещения иттрия гадолинием связаны с существенной разницей размеров этих ионов (радиус иона Y^{3+} составляет 0.90 \AA , а иона Gd^{3+} 0.94 \AA). Параметры кристаллической ячейки для нанокристаллов отличаются от параметров для монокристаллического ИАГ [14], что связано с дефектностью кристаллов, вызванной большой площадью их поверхности, и незавершенностью протекания кристаллизационных изменений, что связано с низкой температурой синтеза по сравнению с температурами выращивания монокристаллов.

На рис. 2 представлены спектры люминесценции синтезированных порошков в ИК диапазоне спектра, а также схема электронных уровней иттербия. В спектрах видны интенсивные полосы люминесценции, характерные для ионов иттербия. Эти полосы

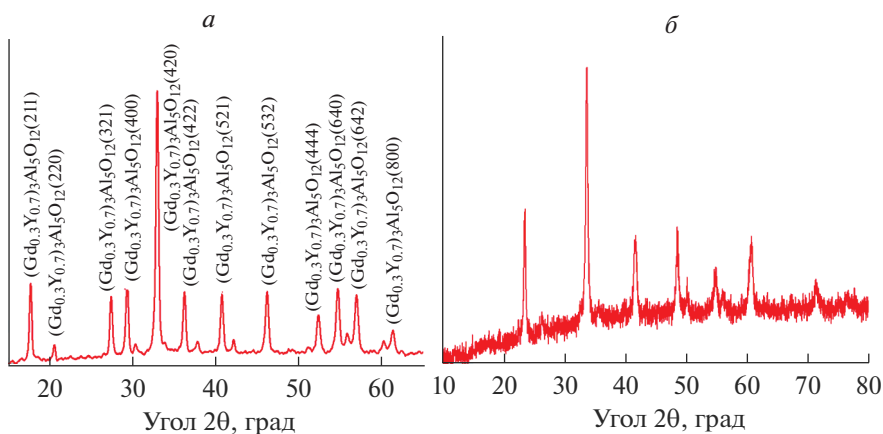
**Рис. 1.** Рентгенограммы порошков $\text{Yb}^{3+}:(\text{Gd}_x\text{Y}_{1-x})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, $x = 0.3$ (а); 1.0 (б).

Таблица 2. Средний размер кристаллов и параметры элементарных ячеек кристаллов $\text{Yb}^{3+}:(\text{Gd}_x\text{Y}_{1-x})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$

Образец	Средний размер кристаллов, нм	Параметры кристаллической ячейки	
		a , Å	V , Å ³
$\text{Yb}^{3+}:\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$	23	12.0320(26)	1741.86(98)
$\text{Yb}^{3+}:(\text{Gd}_{0.03}\text{Y}_{0.97})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$	23	12.0590(6)	1753.62(25)
$\text{Yb}^{3+}:(\text{Gd}_{0.1}\text{Y}_{0.9})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$	23	12.0590(8)	1753.61(36)
$\text{Yb}^{3+}:(\text{Gd}_{0.2}\text{Y}_{0.8})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$	27	12.0630(10)	1755.35(43)
$\text{Yb}^{3+}:(\text{Gd}_{0.3}\text{Y}_{0.7})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$	19	12.0992(11)	1771.22(46)
$\text{Yb}^{3+}:(\text{Gd}_{0.4}\text{Y}_{0.6})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$	18	12.1022(17)	1772.54(74)
$\text{Yb}^{3+}:(\text{Gd}_{0.6}\text{Y}_{0.4})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$	17	12.1249(28)	1782(1)
$\text{Yb}^{3+}:(\text{Gd}_{0.8}\text{Y}_{0.2})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$	13	12.1391(18)	1788.81(81)

наблюдаются для всех образцов, кроме образца, состоящего из фазы алюмината гадолиния GdAlO_3 (ионы иттрия полностью замещены на ионы гадолиния), для которого полоса люминесценции на 1030 нм не наблюдается [15]. Увеличение содержания гадолиния приводит к существенному изменению формы спектра люминесценции в диапазоне 1020–1040 нм. Наблюдаемое уширение спектра происходит за счет увеличения интенсивности полосы с максимумом около 1025 нм. Механизм изменения формы спектра нуждается в дополнительном исследовании.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе работы был осуществлен полимерно-солевой синтез нанокристаллических порошков $\text{Yb}^{3+}:(\text{Gd}_x\text{Y}_{1-x})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ и был исследован фазовый состав полученных образ-

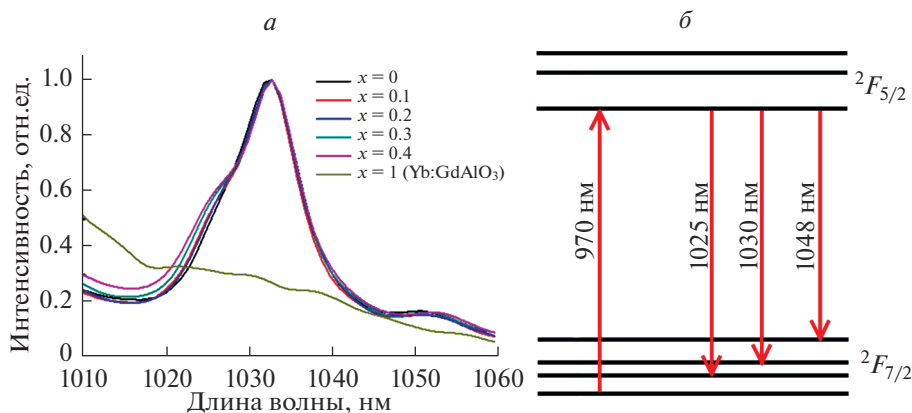


Рис. 2. Спектры люминесценции порошков $\text{Yb}^{3+}:(\text{Gd}_x\text{Y}_{1-x})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (а); схема электронных уровней иттербия (б).

цов и люминесцентные свойства. Порошки, полученные при 1000°C ($x \leq 0.6$), состоят из кубических кристаллов граната, имеющих размер $\sim 10\text{--}30$ нм. Установлено, что увеличение степени изоморфного замещения ионов Y^{3+} на ионы Gd^{3+} приводит к монотонному увеличению размеров элементарной ячейки кристаллов граната и существенному уширению полосы люминесценции ионов Yb^{3+} . Полученные результаты могут быть использованы при создании новых лазерных керамических материалов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Moszyński M., Ludziejewski T., Wolski D., Klamra W., Norlin L.O.* Properties of YAG:Ce scintillator // Nucl. Inst. Methods Phys. Res. A. 1994. V. 345. № 3. P. 461–467.
2. *Ikesue A., Kamata K., Yoshida K.* Effect of neodymium concentration on optical characteristics of polycrystalline Nd:YAG laser materials // J. Amer. Ceram. Soc. 1996. V. 79. № 7. P. 1921–1926.
3. *Yoshioka H., Nakamura S., Ogawa T., Wada S.* Diode-pumped mode-locked Yb:YAG ceramic laser // Optics Express. 2009. V. 17. № 11. P. 8919–925.
4. *Xiao Z., Yu S., Ruan S., Kong L.B., Huang Q., Huang Z., Zhou K., Su H., Yao Z., Que W., Liu Y., Zhang T., Wang J., Liu P., Shen D., Allix M., Zhang J., Tang D.* Materials development and potential applications of transparent ceramics: a review // Mater. Sci. Engineering: R: Reports. 2020. V. 139. 100518.
5. *Chaim R., Kalina M., Shen J.Z.* Transparent yttrium aluminum garnet (YAG) ceramics by spark plasma sintering // J. Europ. Ceram. Soc. 2007. V. 27. № 11. P. 3331–3337.
6. *Nakamura S., Yoshioka H., Matsubara Yu., Ogawa T., Wada S.* Efficient tunable Yb:YAG ceramic laser // Optics Comm. 2008. V. 281. № 17. P. 4411–4414.
7. *Sokolov I.S., Maslennikov S.Y., Evstropiev S.K., Mironov L.Y., Nikonorov N.V., Oreshkina K.V.* YAG:Ce³⁺ phosphor nanopowders and thin textured coatings prepared by polymer-salt method // Opt. Engineering. 2019. V. 58. № 2. 027103.
8. *Matrosova A.S., Kuzmenko N.K., Nikonorov N.V., Aseev V.A., Ananyev V.A., Demidov V.V., Dukelskii K.V., Evstropiev S.K.* Formation of Gd₂O₃:Nd³⁺ nanocrystals in silica microcapillary preforms and hollow-core anti-resonant optical fibers // Opt. Fiber Technol. 2021. V. 65. 102547.
9. *Zhou B., Wei Z., Zou Y., Zhang Y., Zhong X., Bourdet G.L., Wang J.* High-efficiency diode-pumped femtosecond Yb:YAG ceramic laser // Opt. Lett. 2010. V. 35. P. 288–290.
10. *Keller U.* Recent developments in compact ultra fast lasers // Nature. 2003. V. 424. P. 831–838.
11. *Feng Y., Toci G., Pirri A., Patrizi B., Chen X., Wei J., Pan H., Zhang X., Li X., Vannini M., Li J.* Influences of the Sc³⁺ content on the microstructure and optical properties of 10 at. % Yb:Y₃Sc_xAl_{5-x}O₁₂ laser ceramics // J. Alloys Compounds. 2020. V. 815. 152637.
12. *Luo D.W., Xu C.W., Zhang J., Qin X.P., Yang H., Tan W.D., Cong Z.H., Tang D.Y.* Diode pumped and mode-locked Yb:GdYAG ceramic lasers // Laser Phys. Lett. 2011. V. 8. № 10. P. 719–722.
13. *Bulyga D.V., Evstropiev S.K.* Intermediate products of Yb:YAG laser ceramics fabrication: structural features, morphology, and luminescent properties // Res. Chem. Intermed. 2021.
14. *Kamada K., Yanagida T., Pejchal J., Nikl M., Yoshikawa A.* Growth of Ce doped (Gd,Y)₃Al₅O₁₂ single crystals by micro-pulling-down method and their scintillation properties // Phys. Status Solidi. 2012. P. 9.
15. *Tamrakar R.K., Upadhyay K., Bisen D.P.* Variation in luminescence behavior of Yb₃₊ doped GdAlO₃ phosphor with gradual increase in Yb³⁺ concentration // Infrared Physics & Technology. 2016. V. 75. P. 160–167.