

УДК 535.37

## ВОЗБУЖДЕНИЕ АНТИСТОКСОВОЙ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ КЕРАМИКИ $Y_2O_3S:Er$ С УЧАСТИЕМ МЕТАСТАБИЛЬНОГО СОСТОЯНИЯ $^4I_{13/2}$ ИОНОВ ЭРБИЯ

© 2022 г. А. Н. Грузинцев\*

*Институт проблем технологии микроэлектроники и особочистых материалов Российской академии наук, ул. Академика Осипьяна, 6, Черноголовка, Московская обл., 142432 Россия*

*\*e-mail: gran@iptm.ru*

Поступила в редакцию 15.09.2021 г.

После доработки 27.01.2022 г.

Принята к публикации 28.01.2022 г.

Изучены спектры свечения и возбуждения видимой фотолюминесценции керамики  $Y_2O_3S:Er$  (1 ат. %) при различной оптической накачке. Показано, что видимая антистоксовая люминесценция материала, легированного эрбием, имеет большую интенсивность при накачке метастабильного состояния  $^4I_{13/2}$  примеси. Определены резонансные длины волн ИК-фотонов для двухфотонного возбуждения видимого свечения  $Y_2O_3S:Er$ . Разработан метод оптического возбуждения метастабильных состояний (excited-state excitation (ESE)) в антистоксовой люминесценции, позволяющий определить природу соответствующих электронных переходов внутри центров свечения.

**Ключевые слова:** антистоксовая люминесценция, метастабильное состояние, ионы эрбия

**DOI:** 10.31857/S0002337X22040054

### ВВЕДЕНИЕ

Ионы эрбия имеют множество излучательных переходов в ИК- и в видимой областях спектра. При этом видимое свечение возникает при возбуждении фотонами с большей (стоксовая люминесценция) и с меньшей энергией (антистоксовая люминесценция), чем энергия излученного фотона [1, 2]. В последнем случае происходит поглощение примесным центром двух или более фотонов с малой энергией и последующее испускание фотона с большей энергией. Повышение эффективности этого типа люминесценции требует использования кристаллических матриц с малой энергией фононов и РЗЭ с большими временами жизни метастабильных возбужденных состояний и сечением поглощения этими возбужденными состояниями в ИК-области спектра. Вместе с тем, вероятность люминесценции в видимой области с высоко лежащих состояний должна быть большой.

Имеются два механизма дальнейшего возбуждения метастабильных возбужденных состояний РЗЭ: за счет оптического поглощения второго ИК-фотона и за счет безызлучательной передачи энергии от другого возбужденного редкоземельного иона (например,  $Er^{3+}$ ) [3]. Во втором случае расстояние между двумя возбужденными ионами должно быть менее 2 нм, что требует высокой

концентрации РЗЭ в кристалле и больших интенсивностей ИК-возбуждения. Для антистоксовой люминесценции при малых интенсивностях ИК-возбуждения и малых концентрациях примеси первый механизм является превалирующим, но он требует резонансного совпадения энергий первого и второго фононов с энергетическими расстояниями между уровнями РЗЭ. Существует метод поглощения возбужденных состояний (excited-state absorption (ESA) [4]) при исследовании спектров поглощения РЗЭ с одновременной накачкой метастабильных уровней вторым источником излучения. В данной работе мы предлагаем исследовать спектры возбуждения антистоксовой люминесценции при накачке уровня  $^4I_{13/2}$  непрерывным дополнительным лазером с длиной волны 1550 нм.

Цель настоящей работы – исследование спектров антистоксовой фотолюминесценции (ФЛ) и возбуждения видимого свечения керамики  $Y_2O_3S:Er$  для определения всевозможных резонансных частот двух последовательно поглощаемых ИК-фотонов. Достижение результата потребовало использования оригинальной методики возбуждения антистоксовой люминесценции перестраиваемым по частоте источником ИК-излучения одновременно с накачкой керамики излучением мощного лазера с длиной волны 1.55 мкм. В результате обнаружено наличие значительной

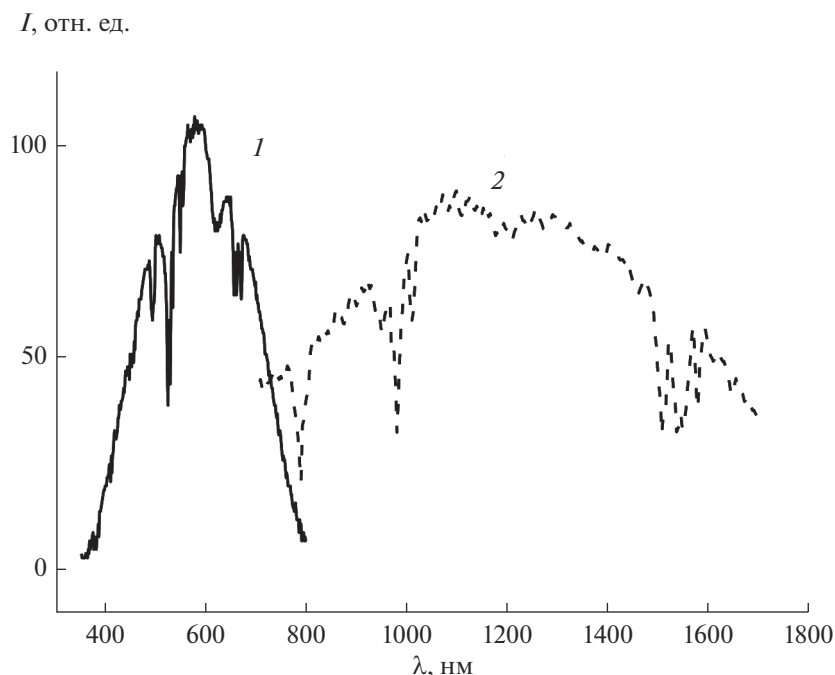


Рис. 1. Спектры диффузного отражения керамики  $Y_2O_2S:Er$  (1 ат. %) в видимой (1) и ИК- (2) областях спектра ( $T = 300$  К).

интенсивности антистоксовой люминесценции ионов эрбия в режиме двухфотонного резонансного возбуждения  $Y_2O_2S:Er$ . Предложен метод возбуждения антистоксовой ФЛ для определения максимумов возбуждения возбужденных состояний  $^4I_{13/2}$  эрбия.

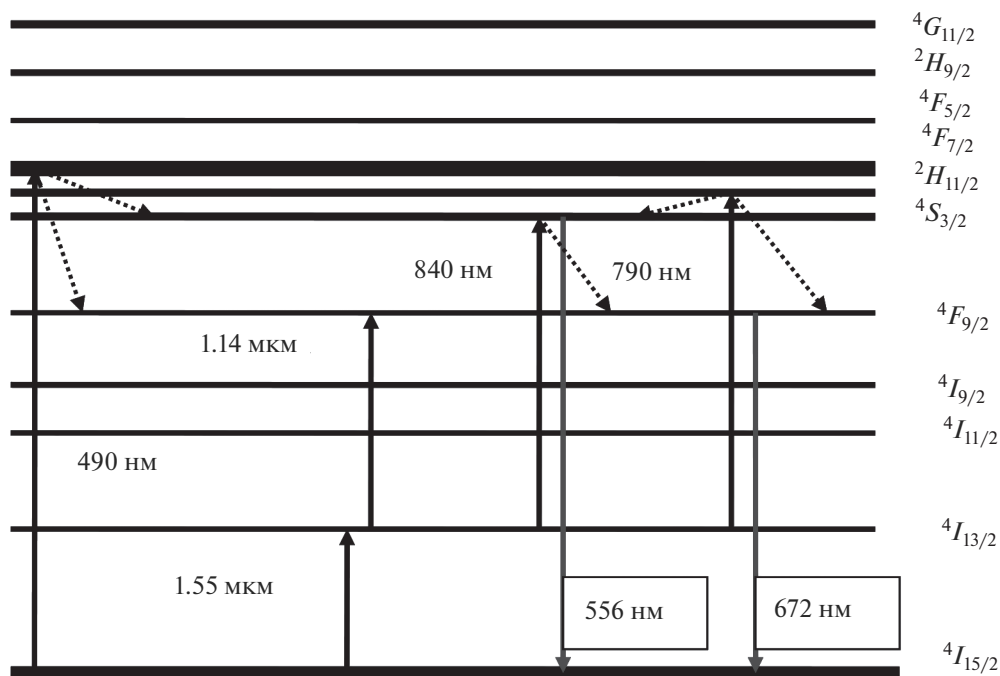
### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В статье исследованы люминофоры состава  $Y_{1.99}Er_{0.01}O_2S$ , полученные методом твердофазного синтеза при взаимодействии оксида иттрия, оксида эрбия и серы. Для удобства измерений порошкообразный материал был спрессован в виде таблеток диаметром 20 мм методом холодного прессования с последующим отжигом в инертной (аргон) атмосфере при  $1100^\circ C$  в течение 1 ч [5]. Спектры диффузного отражения люминофоров регистрировались в видимой и инфракрасной областях спектра монохроматором МДР-12 и фотоприемниками ФЭУ-106 и ФЭУ-62. При этом использовали излучение лампы накаливания Nagva-100 с непрерывным спектром, прошедшее через механический обтюратор. Сигнал регистрировался на частоте модуляции 30 Гц, спектральное разрешение во всех измерениях было не хуже 0.1 нм. В спектрах диффузного отражения сильно рассеивающего материала (рис. 1) фактически регистрируются спектры его оптического пропускания, т. к. большая часть рассеянного света прошла через этот материал.

Спектры ФЛ регистрировались при возбуждении светом лампы накаливания Nagva-100, пропущенным через монохроматор МДР-12 и механический обтюратор. Люминесценция образца поступала в оптический волновод, расположенный под углом  $45^\circ$  к его поверхности на расстоянии 10 мм от нее, и анализировалась с помощью спектрометра МДР-6 и усилителя переменного сигнала Unipan-237, сопряженного с компьютером. При регистрации спектров возбуждения люминесценции длина волны на спектрометре МДР-6 фиксировалась на соответствующей полосе ФЛ, а длина волны возбуждения на монохроматоре МДР-12 варьировалась в диапазоне видимых или инфракрасных длин волн. Иногда для заселения верхних энергетических уровней  $^4I_{13/2}$  эрбия электронами одновременно с излучением лампы накаливания, пропущенным через монохроматор МДР-12, люминофор облучался еще инфракрасным полупроводниковым лазерным диодом ML9XX10 с длиной волны 1550 нм и мощностью 200 мВт, на который подавалось постоянное напряжение. Все измерения осуществлялись при комнатной температуре образцов 300 К.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Метод ESA [4] экспериментально опробован на различных материалах, легированных примесью эрбия, предложена схема соответствующих электронных переходов с основного и возбужденных состояний на более высокие уровни энергии



**Рис. 2.** Схема энергетических уровней иона  $Er^{3+}$  и соответствующих электронных переходов в процессе их двухфотонного возбуждения и излучательной рекомбинации керамики  $Y_2O_3:S:Er$  (1 ат. %).

ионов  $Er^{3+}$ . Однако глубина модуляции прошедшего через кристалл света лампы накаливания была достаточно малой ( $10^{-4}$ – $10^{-5}$ ), что обуславливало малое отношение сигнал/шум и низкую точность проводимых измерений. В случае измерения не поглощения, а антистоксовой люминесценции [6, 7] в данной двухлучевой методике глубина модуляции будет порядка единицы, что повысит точность измерений.

На рис. 1 приведены спектры диффузного отражения соединения  $Y_2O_3:S:Er$ . Ниже указаны положение минимумов диффузного отражения для оксосульфида иттрия, легированного эрбием, и соответствующие им возбужденные уровни иона  $Er^{3+}$ , при переходах на которые из основного состояния  $4I_{15/2}$  возникает поглощение света: 410 нм –  $2H_{9/2}$ , 450 нм –  $4F_{5/2}$ , 490 нм –  $4F_{7/2}$ , 525 нм –  $2H_{11/2}$ , 550 нм –  $4S_{3/2}$  и 660 нм –  $4F_{9/2}$  (рис. 2). Указано центральное положение нескольких узких линий, которые обусловлены расщеплением возбужденных состояний кристаллическим полем соединения. В спектрах диффузного отражения, измеренных в инфракрасной области (рис. 1, кривая 2), хорошо различимы по меньшей мере три минимума с длинами волн 790, 980 и 1540 нм. При этом минимум 790 нм можно связать с переходом  $4I_{15/2}$ – $4I_{9/2}$ , 980 нм – с  $4I_{15/2}$ – $4I_{11/2}$ , 1540 нм – с  $4I_{15/2}$ – $4I_{13/2}$  ионов эрбия [8–10].

Для регистрации всех полос видимого свечения люминофора  $Y_2O_3:S:Er$  мы использовали возбуждение в одну из обнаруженных ранее полос поглощения синим светом, пропущенным через монохроматор, с длиной волны 490 нм (рис. 3). Отметим наличие в спектрах ФЛ люминофора, кроме характерных линий эрбия в красной области с длинами волн 672 и 663 нм, трех довольно узких полос люминесценции в зеленой (556, 550 и 530 нм) области спектра. Особенности красного свечения могут быть связаны с излучательными переходами электронов с возбужденного уровня  $4F_{9/2}$  на расщепленный кристаллическим полем нижний основной уровень  $4I_{15/2}$  ионов эрбия (рис. 2). Интенсивные пики зеленого свечения с максимумами 556 и 550 нм соответствуют переходам электронов с возбужденного уровня  $4S_{3/2}$  на основной уровень  $4I_{15/2}$ , полоса 530 нм обусловлена переходами с уровня  $2H_{11/2}$  на нижний уровень  $4I_{15/2}$  ионов эрбия. Выше речь идет о стоксовой ФЛ, поскольку энергия фотонов возбуждения была выше, чем энергия регистрируемых фотонов видимого спектра.

На рис. 4 показаны спектры возбуждения линий ФЛ 556 и 672 нм керамики  $Y_2O_3:S:Er$  в области энергии фотонов, большей чем энергия фотонов люминесценции (кривые 1 и 2 соответственно). Можно видеть, что спектр возбуждения ионов  $Er^{3+}$  в основном состоит из нескольких серий уз-

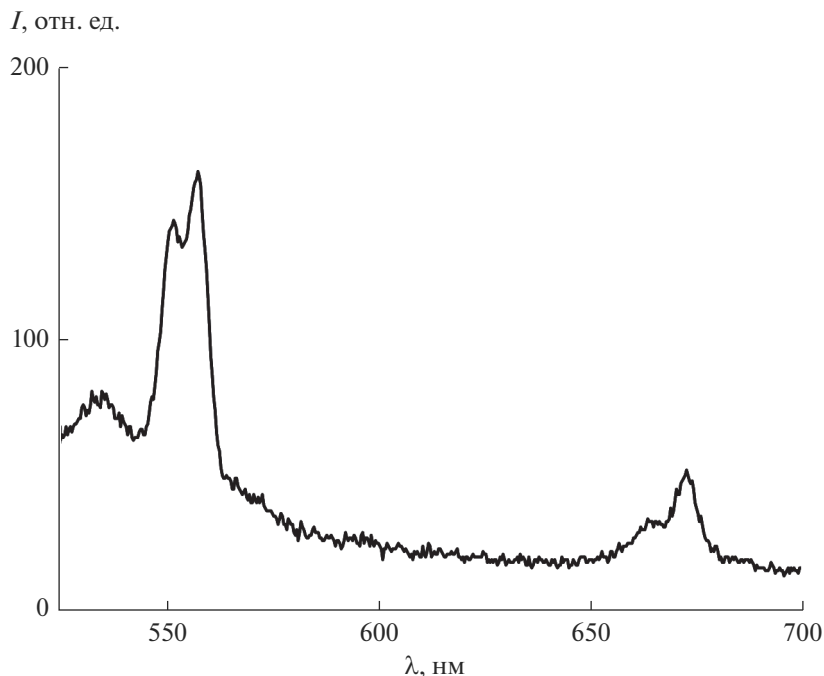


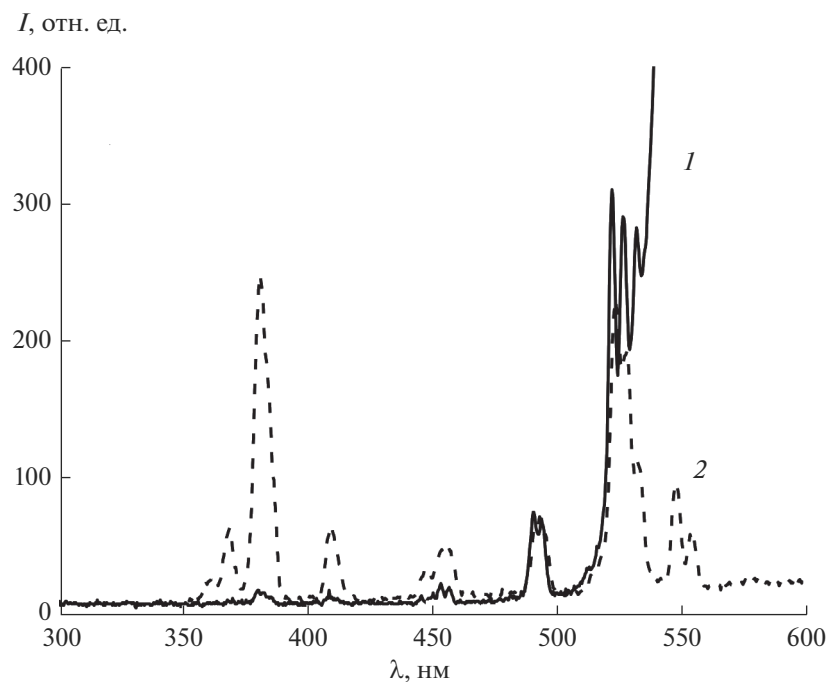
Рис. 3. Спектры стоксовой ФЛ в видимой области спектра керамики  $Y_2O_2S:Er$  (1 ат. %) при возбуждении излучением 490 нм ( $T = 300$  К).

ких полос с центрами при длинах волн 380, 410, 450, 49 и 525 нм. Эти полосы возбуждения возникают при поглощении падающего излучения лампы накаливания ионами эрбия и приводят к переходам электронов из основного состояния  $^4I_{15/2}$  на возбужденные энергетические уровни, расщепленные кристаллическим полем. Согласно литературным данным, эти полосы возбуждения возникают при длинах волн и при переходах, аналогичных указанным выше при описании спектров диффузного отражения (рис. 1).

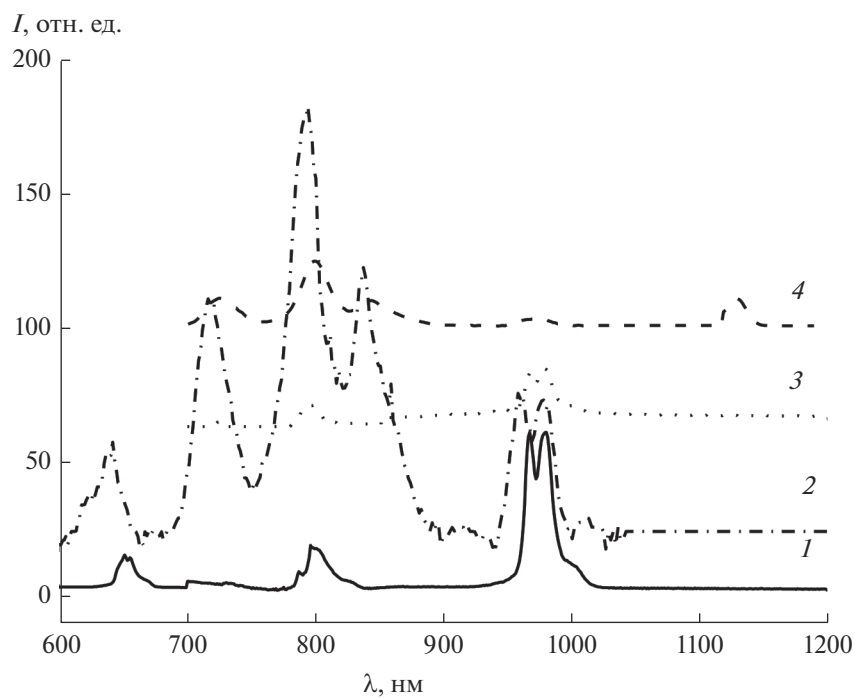
На рис. 5 показаны спектры возбуждения линии 556 нм антистоксовой ФЛ керамики  $Y_2O_2S:Er$  в области энергии фотонов, меньшей чем энергия фотонов люминесценции (кривая 1). Хорошо различим широкий пик возбуждения с максимумом 970 нм, который обусловлен двумя последовательными процессами поглощения инфракрасных фотонов с переходами  $^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$  и  $^4I_{11/2} \rightarrow ^4F_{7/2}$  ионов эрбия (рис. 2). В результате заселенность метастабильных уровней энергии  $^4I_{11/2}$  ионов эрбия возрастает, создавая условия для переходов электрона на более высокоэнергетические уровни при поглощении второго ИК-фотона. Этот фотон имеет такую же энергию, как и первый, в случае использования одного источника ИК-спектра для возбуждения антистоксовой люминесценции (рис. 5, кривая 1). Пики возбуждения с длинами волн 800 и 650 нм также возникают при поглощении двух одинаковых фотонов соседними ионами эрбия с последующей безызлучательной реком-

бинацией электронов на метастабильный уровень  $^4I_{11/2}$ . Далее происходит безызлучательный перенос энергии с одного иона эрбия на другой и заброс электрона на высокий уровень энергии  $^4F_{7/2}$ . Если использовать два ИК-источника, то последовательно поглощаемые фотоны могут иметь различные энергии. Видно, что данный спектр более разнообразный, чем без лазерной подсветки, хорошо видны новые узкие пики возбуждения с длинами волн 645, 710, 790 и 840 нм.

Логично предположить связь этих пиков с переходами электронов с предварительно заселенного лазерной накачкой уровня  $^4I_{13/2}$  на более высокие уровни энергии ионов эрбия. Чтобы понять, на какой уровень в результате последовательного поглощения двух ИК-фотонов перейдет электрон, надо просуммировать энергию фотона светодиодной накачки  $E_0 = 0.80$  эВ с энергией каждого из фотонов в пиках ИК-возбуждения (рис. 5, кривая 2):  $E_1 = 1.92$  эВ,  $E_2 = 1.75$  эВ,  $E_3 = 1.57$  эВ и  $E_4 = 1.48$  эВ. В результате получаем энергетическое расстояние возбужденных уровней иона эрбия от основного нижнего уровня:  $2.72$  эВ —  $^4G_{11/2}$ ,  $2.55$  эВ —  $^4F_{7/2}$ ,  $2.37$  эВ —  $^2H_{11/2}$  и  $2.28$  эВ —  $^4S_{3/2}$  (здесь также указаны соответствующие этим уровням обозначения электронных термов). Далее с этих высоко лежащих уровней ионов эрбия электроны излучательно или безызлучательно рекомбинируют на уровень  $^4S_{3/2}$ , переход с которого на основной уровень  $^4I_{15/2}$  и дает антистоксовую зеленую лю-



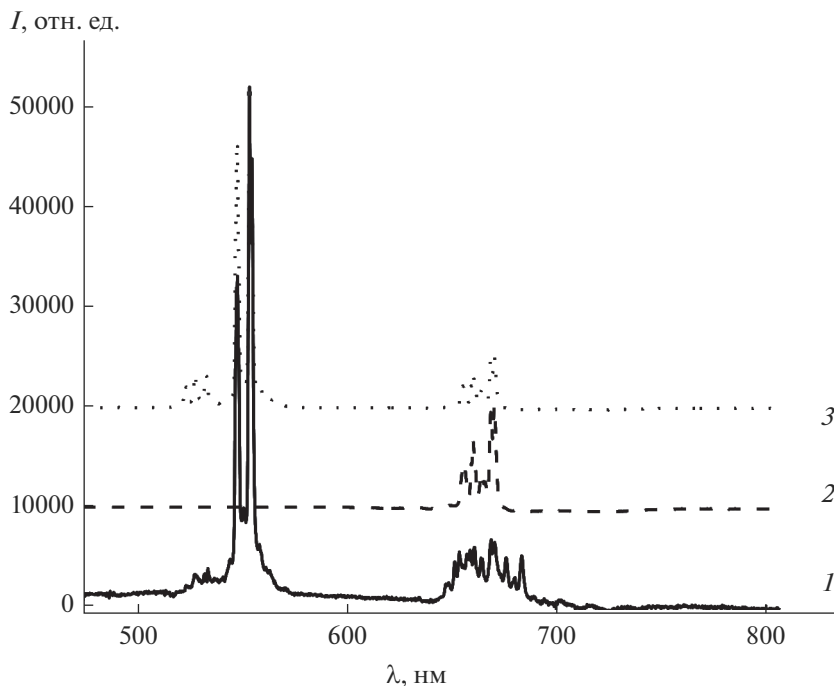
**Рис. 4.** Спектры возбуждения стоксовой ФЛ в видимой области спектра керамики  $Y_2O_3S:Er$  (1 ат. %): линии 556 (1) и 672 нм (2) ( $T = 300$  К).



**Рис. 5.** Спектры возбуждения антистоксовой ФЛ в видимой области спектра керамики  $Y_2O_3S:Er$  (1 ат. %): линии 556 (1, 2) и 672 нм (3, 4) без (1, 3) и с лазерной подсветкой 1550 нм (2, 4) ( $T = 300$  К).

минесценцию, регистрируемую в спектрах ИК-возбуждения (рис. 5). При этом интенсивность антистоксовой люминесценции гораздо выше,

когда ион эрбия последовательно поглощает два ИК-фотона не с одинаковой энергией 1.28 эВ (970 нм), а с разной. Поэтому интенсивность пи-



**Рис. 6.** Спектры антистоксовой ФЛ в видимой области спектра керамики  $Y_2O_2S:Er$  (1 ат. %) при возбуждении 840 (1), 1140 нм (2) с лазерной подсветкой 1550 нм, а также при возбуждении 970 нм без лазерной подсветки (3) ( $T = 300$  К).

ков возбуждения 790 и 840 нм выше, чем у пика 970 нм (рис. 5, кривая 2).

Основным отличием спектров возбуждения антистоксовой красной ФЛ 672 нм с лазерной подсветкой является появление дополнительного пика 1140 нм. Максимум с длиной волны 1140 нм (рис. 5, кривая 4) характерен только для красной антистоксовой ФЛ, т. к. энергии двух фотонов хватает только для заброса электрона на уровень  $^4F_{9/2}$ . С другой стороны, при длине волны второго фотона 840 нм возбуждается в основном зеленая антистоксовая ФЛ, поскольку идет резонансный заброс электронов на уровень  $^4S_{3/2}$  (рис. 2).

Таким образом, при двухфотонном возбуждении видимой ФЛ можно управлять цветом люминесценции от красного до зеленого, изменяя длину волны одного из ИК-фотонов (рис. 6). При этом первым фотоном будет излучение полупроводникового лазера накачки с максимумом 1550 нм. Если второй фотон имеет длину волны 840 нм (кривая 1), то в спектре антистоксовой ФЛ полоса с максимумом 556 нм будет в шесть раз интенсивнее красного свечения с максимумом 672 нм. Для длины волны второго фотона 1140 нм (кривая 2) в спектре антистоксовой ФЛ имеется лишь красное свечение 672 нм при полном отсутствии зеленой полосы 556 нм. Использование стандартного для эрбия ИК-возбуждения 970 нм антистоксовой люминесценции дает в видимой области зеленое и красное свечение разной интенсивности (кри-

вая 3). Следовательно, в точке пересечения двух инфракрасных световых лучей в эрбийсодержащей среде происходит изменение цвета антистоксового видимого свечения при изменении длины волны одного из лучей. Появляется возможность рисовать трехмерное цветное движущееся изображение в этой среде сканированием точки пересечения во времени и пространстве.

Чтобы понять наблюдаемые зависимости, рассмотрим последовательное поглощение фотонов 1550 нм (с интенсивностью  $P_{12}$ ) и 840 нм (с интенсивностью  $P_{23}$ ) в трехуровневой системе иона эрбия:  $^4I_{15/2}$  (уровень 1),  $^4I_{13/2}$  (уровень 2) и  $^4S_{3/2}$  (уровень 3) (рис. 2). В простейшем приближении для малых мощностей ИК-излучения заселенности электронами основного ( $N_1$ ) и двух возбужденных ( $N_2$  и  $N_3$ ) состояний связаны с интенсивностями накачки следующим образом:

$$N_2/\tau_2 = \alpha N_1 P_{12} \text{ или } N_2 = \alpha N_1 P_{12} \tau_2, \quad (1)$$

$$N_3/\tau_3 = \beta N_2 P_{23} \text{ или } N_3 = \beta N_2 P_{23} \tau_3, \quad (2)$$

где  $\alpha \sim 1/\tau_{21}^{\text{изл}}$  и  $\beta \sim 1/\tau_{32}^{\text{изл}}$  – коэффициенты пропорциональности, равные вероятности соответствующих оптических излучательных переходов электронов, а  $\tau_2$  и  $\tau_3$  – постоянные времени жизни возбужденных уровней, которые зависят от времени жизни излучательных и безызлучательных переходов:  $1/\tau_2 = 1/\tau_{21}^{\text{изл}} + 1/\tau_{21}^{\text{безизл}}$  и  $1/\tau_3 = 1/\tau_{31}^{\text{изл}} +$

$+ 1/\tau_{31}^{бизл} + 1/\tau_{32}^{изл} + 1/\tau_{32}^{бизл}$ . Следовательно, чем больше времена жизни метастабильных состояний 2 и 3 ионов эрбия, тем выше населенность этих энергетических уровней при ИК-накачке. Таким образом, число заброшенных светом электронов с нижнего уровня равно числу рекомбинирующих носителей и населенность самого верхнего уровня 3 следующим образом зависит от мощности ИК-источников:

$$N_3 \sim 1/\tau_{32}^{изл} \times 1/\tau_{21}^{изл} \times N_1 P_{12} \tau_2 P_{23} \tau_3. \quad (3)$$

Но это и есть зависимость интенсивности антистоксовой ФЛ в нашем случае  $\sim N_3/\tau_{31}^{изл}$ . Для увеличения ее интенсивности надо не только повышать концентрацию примеси  $N_1$  и интенсивность ИК-фотонов, но и использовать метастабильные возбужденные уровни эрбия с минимальной безызлучательной рекомбинацией или большими  $\tau_{21}^{бизл}$ ,  $\tau_{31}^{бизл}$  и  $\tau_{32}^{бизл}$ . Это достижимо в материалах кристаллической матрицы с малой энергией оптических фононов, отвечающих за рекомбинацию этого типа.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом твердофазного синтеза в атмосфере серы из оксидов РЗЭ получены порошкообразные люминофоры состава  $Y_{1.99}Er_{0.01}O_2S$ . Изучена структура, проведен анализ спектров диффузного отражения, возбуждения и ФЛ данного соединения при стоксовом и антистоксовом механизме возбуждения. Показано, что антистоксовая люминесценция оксосульфида иттрия, легированного эрбием, имеет большую интенсивность при разной энергии фотонов инфракрасной подсветки. Определены резонансные длины волн ИК-фотонов для двухфотонного возбуждения видимого свечения люминофора  $Y_2O_3:Er$  (1 ат. %). Обнаружено появление антистоксовой зеленой и красной ФЛ при одновременном облучении двумя ИК-фотонами с разной энергией.

Основной эффект в изменении спектров ФЛ для разной энергии возбуждающих ИК-фотонов дает последовательность резонансных переходов между энергетическими уровнями ионов эрбия и увеличение относительного вклада высоколежащих уровней энергии по сравнению с нижними. Если рассматривать последовательность переходов электрона и оптических процессов при антистоксовой люминесценции (поглощение первого ИК-фотона, поглощение второго ИК-фотона и излучательный переход вниз), то вероятность каждого следующего оптического перехода в антистоксовых люминофорах должна быть выше, чем предыдущего:  $1/\tau_{31}^{изл} \geq 1/\tau_{32}^{изл} \geq 1/\tau_{21}^{изл}$ .

Использование двухлучевого возбуждения видимой антистоксовой ФЛ позволит получить трехмерное изображение в среде при сканировании точки пересечения ИК-лучей в пространстве. Другое применение полученных результатов — в визуализации ИК-изображений в эрбийсодержащей среде при ее подсветке вторым лучом света с длиной волны 1550 нм (рис. 5 и 6).

### БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена в рамках государственного задания № 075-00706-22-00.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Георгобиани А.Н., Грузинцев А.Н., Бартхоу К., Беналул П.* Инфракрасная люминесценция соединений  $Y_2O_3:Er^{3+}$  и  $Y_2O_3:Er^{3+}$  // Неорган. материалы. 2004. Т. 40. № 8. С. 963–968.
2. *Георгобиани А.Н., Грузинцев А.Н., Никифорова Т.В., Бартхоу К., Беналул П.* Люминесцентные свойства соединения  $Y_2O_3:Er^{3+}$  // Неорган. материалы. 2002. Т. 38. № 10. С. 1199–1020.
3. *Auzel F.* Upconversion and Anti-Stokes Processes with f and d Ions in Solids // Chem. Rev. 2004. V. 104. P. 139–174.
4. *Boulanger P.L., Doualan J.L., Girard S., Margerie J., Moncorge R.* Excited-State Absorption Spectroscopy of  $Er^{3+}$  Doped  $Y_3Al_5O_{12}$ ,  $YVO_4$  and Phosphate Glass // Phys. Rev. B. 1999. V. 60. № 16. P. 11380–11390.
5. *Lakyashin K.E., Ishchenko A.V.* Synthesis and Optical Properties of YAG:Ce Ceramics with a High Cerium Concentration // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. № 8. P. 1203–1211.
6. *Грузинцев А.Н., Каримов Д.Н.* Двухфотонное возбуждение антистоксовой фотолюминесценции кристаллов  $Ca_{1-x}Er_xF_{2+x}$  // ФТТ. 2017. Т. 59. № 1. С. 116–120.
7. *Грузинцев А.Н.* Оптическая модуляция антистоксовой люминесценции кристаллов  $CaF_2:Er$  // Неорган. материалы. 2020. Т. 56. № 7. С. 801–807.
8. *Moskvitina E.A., Vorobiev V.A.* IR-Emitting Luminescence Properties of  $CaNb_2O_6:Yb,Er,Ho$  // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. № 6. P. 938–942.
9. *Каминский А.А.* Спектроскопия кристаллов. М.: Наука, 1975. 122 с.
10. *Veselova V.O., Yurlov I.A., Egrysheva A.V.* Synthesis and Luminescent Properties of Nanocrystalline  $(1-x)ZrO_2-xEr_2O_3$  ( $x = 0.015-0.5$ ) Solid Solutions // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 9. P. 1298–1303.