ЖУРНАЛ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2021, том 66, № 6, с. 830–835

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ И НАНОМАТЕРИАЛЫ

УДК 535.538.9.546

ИССЛЕДОВАНИЕ ИК-ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ $CaNb_2O_6$:Yb, Er, Ho

© 2021 г. Е. А. Москвитина[a], *, В. А. Воробьев[a]

[a]ООО НПФ "ЛЮМ", 1-я Промышленная, 13, Ставрополь, 355000 Россия

*e-mail: katya92l@yandex.ru

Поступила в редакцию 23.11.2020 г.
После доработки 19.01.2021 г.
Принята к публикации 20.01.2021 г.

Люминофоры на основе $CaNb_2O_6$:Yb, Er, Ho получены методом твердофазного синтеза. Изучены их оптические свойства, дифракционные спектры, а также механизмы формирования люминесценции в твердых растворах. Установлено, что исследуемые образцы представляют собой однокомпонентный люминофор. Соединение на основе $CaNb_2O_6$:Yb, Er, Ho обладает ИК-люминесценцией при возбуждении излучением с длиной волны 940 нм. Спектр ИК-люминесценции состоит из 4 стоксовых полос люминесценции с максимумами при 1010, 1200, 1540 и 2070 нм. Оптимальные концентрации активаторов $CaNb_2O_6$:xYb, yEr, zHo составляют: x = 15, y = 0.5, z = 1 мол. %. При этих условиях достигается максимальная интенсивность люминесценции в области 2 мкм.

Ключевые слова: люминесценция, ниобат, люминофор, твердотельная реакция, $CaNb_2O_6$

DOI: 10.31857/S0044457X21060143

ВВЕДЕНИЕ

Сегодня существуют эффективные полупроводниковые источники излучения в области 940–980 нм. Однако эффективных и стабильных люминофоров, генерирующих излучение в области 2 мкм, пока не обнаружено. Существует необходимость в материалах, способных преобразовывать энергию из ближнего инфракрасного диапазона в область >2 мкм. Такое излучение невидимо для человеческого глаза, и, как следствие, такие люминофоры обладают широким спектром применений, например, в качестве флуоресцентных меток, средств маркировки продуктов и произведений искусства.

Разработка люминесцентных материалов требует внимания к физико-химическим свойствам матрицы. Основа люминофора должна быть стойкой к различным эксплуатационным воздействиям [1, 2]. Анализ литературы показал, что ниобат кальция, активированный ионами редкоземельных элементов, может использоваться в качестве материала для преобразования энергии из ближнего инфракрасного диапазона в область 2 мкм. Оксидные люминесцентные матрицы, легированные редкоземельными ионами, обладают хорошими показателями термической и химической стабильности [1, 3–6]. Ниобаты щелочноземельных элементов колумбитового типа успешно сочетают химическую инертность с механической прочностью [3, 5–8]. Кроме того, они демонстрируют высокую устойчивость к температуре и влаге [7]. Колумбитные ниобаты не требуют высоких температур при обработке, в отличие от перовскитов тантала и ниобия [2, 7, 9, 10]. Кристаллы ниобата кальция, легированные редкоземельными ионами, используются в твердотельных лазерах, электронно-лучевых трубках и голографии [11–15].

Управление процессами миграции энергии и подбор люминесцентной основы позволяют повышать люминесцентные свойства соединений. Ионы иттербия возбуждаются в ближней ИК-области спектра и являются эффективной легирующей примесью для $CaNb_2O_6$ [16–19]. Ниобат кальция, легированный ионами иттербия и гольмия, позволяет получить эмиссию в области 2 мкм [20]. Дополнительный активатор может увеличить интенсивность люминесценции в области 2 мкм.

Разработка нового люминофора на основе ниобата кальция, активированного ионами иттербия, эрбия и гольмия, является актуальной научной и практической задачей.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы и подготовка. Люминофор на основе ниобата кальция, легированный ионами $Yb^{3+}/Er^{3+}/Ho^{3+}$, синтезировали методом твердофазного синтеза. В качестве исходных реактивов использовали $CaCO_3$ (ос. ч.), Nb_2O_5 (ос. ч.), Yb_2O_3 (ос. ч.), Er_2O_3 (ос. ч.) и Ho_2O_3 (ос. ч.). Концентрация

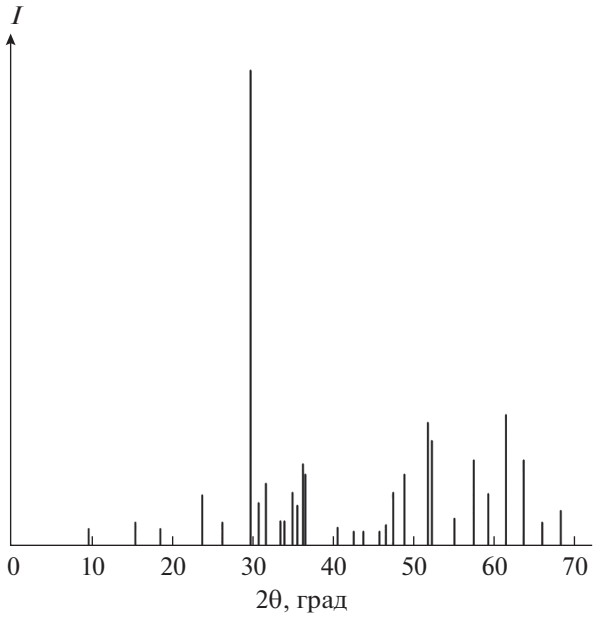

Рис. 1. Рентгенограмма соединения $(Ca_{0.75}Yb_{0.15}Er_{0.07}Ho_{0.03})Nb_2O_6$.

гольмия в соединении $(Ca_{0.78-x}Yb_{0.15}Er_{0.07}Ho_x)Nb_2O_6$ изменялась в пределах $0 \le x \le 0.07$. В качестве минерализатора добавляли LiCl в количестве 3 мас. %. Исходные материалы смешивали в стехиометрическом соотношении. Гомогенизацию смеси проводили при комнатной температуре в течение 30 мин. Полученные порошки прокаливали при температуре 1200°C в течение 12 ч на воздухе.

Измерения. Фазовый состав синтезированных образцов контролировали с помощью установки Дифрей 401 с использованием CuK_α-излучения в диапазоне углов 2θ 0°–75° при комнатной температуре. Идентификацию фаз осуществляли при помощи картотеки JCPDS. Анализ кристаллической структуры соединения проводили методом полнопрофильного анализа Ритвельда с использованием программного обеспечения BaseDifract.

Люминесценцию образцов, возбуждаемую лазером с излучением на длине волны 940 нм мощностью 50 мВт в слое порошка без связующего, регистрировали с применением монохроматора МДР-204. В качестве фотоприемника использовали: в видимой области – ФЭУ, в области 950–2100 нм – ФПУ-ФС (PbS).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Фазовый анализ. Кристаллическую структуру синтезированных образцов на основе $CaNb_2O_6$:Yb, Er, Ho исследовали методом рентгеновской дифракции. Все синтезированные образцы представляют собой однокомпонентный люминофор с орторомбической структурой. Легирующие ионы Yb^{3+}, Er^{3+} и Ho^{3+} встраиваются в решетку без каких-либо существенных структурных изменений или примесных фаз. На рис. 1 представлена рентгенограмма люминофора $(Ca_{0.75}Yb_{0.15}Er_{0.07}Ho_{0.03})Nb_2O_6$. При введении ионов Yb^{3+}, Er^{3+} и Ho^{3+} образуются твердые растворы замещения. Ионные радиусы активаторов аналогичны ионному радиусу Ca^{2+} в матрице люминофора (Yb^{3+} = 0.99 Å, Er^{3+} = 0.89 Å, Ho^{3+} = 0.86 Å и Ca^{2+} = = 1.02 Å) [21]. На рентгенограмме соединения $(Ca_{0.75}Yb_{0.15}Er_{0.07}Ho_{0.03})Nb_2O_6$ наблюдаются дифракционные максимумы, характерные для орторомбической структуры $CaNb_2O_6$ (JCPDS 391392). Параметры ячейки: a = 5.766, b = 14.923, c = 6.275 Å; Z = 4; V = 453.909 Å^3.

Люминесцентные свойства. На рис. 2 представлены спектры люминесценции соединений $(Ca_{0.78}Yb_{0.15}Er_{0.07})Nb_2O_6$ и $(Ca_{0.77}Yb_{0.15}Er_{0.07}Ho_{0.01})Nb_2O_6$ при длине волны возбуждения 940 нм в области 970–2150 нм. Образец состава $(Ca_{0.77}Yb_{0.15}Er_{0.07}Ho_{0.01})Nb_2O_6$ содержит четыре полосы стоксова излучения. Все полосы стоксовой люминесценции обладают развитой структурой. Такой вид полос излучения является следствием расщепления энергетических уровней кристаллическим полем матрицы. Самая интенсивная полоса излучения в районе 1010 нм соответствует излучательному переходу в Yb^{3+}. Пики излучения при 1200 и 2070 нм соответствуют переходам внутри Ho^{3+}. Схожие результаты наблюдались в работах [20, 22]. Линии в диапазоне 1482–1687 нм можно отнести к переходам в Er^{3+} [23].

Анализ спектров ИК-излучения показал, что введение Ho^{3+} в $(Ca_{0.78}Yb_{0.15}Er_{0.07})Nb_2O_6$ приводит к перераспределению интенсивности люминесценции в полосах при 1010 и 1540 нм по сравнению с соединением без гольмия. Изменение соотношения интенсивностей полос люминесценции связано со способом миграции энергии возбуждения в кристалле люминофора. Такая зависимость указывает на наличие процессов передачи энергии между легирующими примесями. С увеличением концентрации гольмия в соединении $(Ca_{0.78-x}Yb_{0.15}Er_{0.07}Ho_x)Nb_2O_6$ также увеличивается вероятность заселения уровней с более низкой энергией. В результате интенсивность люминесценции в области 2 мкм возрастает.

На рис. 3 показана интенсивность ИК-люминесценции в зависимости от концентрации Ho^{3+} для образцов $(Ca_{0.78-x}Yb_{0.15}Er_{0.07}Ho_x)Nb_2O_6$, где $0 \le$ $\le x \le 0.07$. Зависимости интенсивности люминесценции полос с максимумами при 1010 и 1540 нм имеют убывающий характер. Интенсивность люминесценции Yb^{3+} и Er^{3+} уменьшается с увеличением концентрации Ho^{3+}. Наблюдается миграция энергии возбуждения с эмиссионных уровней Yb^{3+} и Er^{3+} на более низкий уровень Ho^{3+} в

соединениях на основе $CaNb_2O_6$:Yb, Er, Ho. Интенсивность излучения полосы люминесценции с максимумом при 2070 нм сначала возрастает с увеличением концентрации Ho^{3+}, достигая максимума при 1 мол. %, а затем уменьшается. Такой вид концентрационной зависимости показывает, что при увеличении концентрации гольмия более 1 мол. % преобладают процессы, приводящие к тушению люминесценции. Повышается вероятность безызлучательных переходов в люминофоре. Такой тип зависимостей характерен для концентрационного тушения люминесценции. Максимальная интенсивность люминесценции соединения $(Ca_{0.78-x}Yb_{0.15}Er_{0.07}Ho_x)Nb_2O_6$ для полосы с максимумом при 2070 нм достигается при концентрации гольмия 1 мол. %.

Проведено сопоставление интенсивности люминесценции соединений $(Ca_{0.84}Yb_{0.15}Ho_{0.01})Nb_2O_6$ и $(Ca_{0.77}Yb_{0.15}Er_{0.07}Ho_{0.01})Nb_2O_6$. Введение Er^{3+} приводит к увеличению интенсивности люминесценции в области 2 мкм на 10% в результате перераспределения энергии между энергетическими уровнями активаторов (рис. 4).

В табл. 1 приведены значения среднего времени жизни возбужденных состояний при возбуждении 940 нм для соединения $(Ca_{0.77}Yb_{0.15}Er_{0.07}Ho_{0.01})Nb_2O_6$ при комнатной температуре. Длины волн наблюдения: 1010, 1200, 2070 и 1540 нм. Кривые затухания люминесценции хорошо описываются одной экспоненциальной формулой:

$$I = I_0 \exp(-t/\tau) + A, \quad (1)$$

где I – интенсивность люминесценции в момент времени t, I_0 – начальная интенсивность люминесценции, t – время, τ – время жизни, A – коэффициент, зависящий от природы соединения [24]. Время жизни уменьшается с ростом концентрации Ho^{3+} из-за увеличения вероятности безызлучательных электронных переходов. Такой вид зависимостей для кинетики затухания характерен для люминесценции, вызванной f–f-переходами внутри ионов активаторов. Эти результаты подтверждают, что в центрах люминесценции происходит процесс концентрационного тушения. Из вышесказанного можно заключить, что стоксова люминесценция соединения $CaNb_2O_6$:Yb, Er, Ho при возбуждении лазерным излучением с длиной волны 940 нм обусловлена переходами внутри ионов активаторов.

МЕХАНИЗМ ПЕРЕДАЧИ ЭНЕРГИИ

На основании анализа спектров люминесценции и концентрационных зависимостей был предложен механизм переноса энергии в соединении $CaNb_2O_6$:Yb, Er, Ho. На рис. 5 представлена схема энергетических уровней в соединении

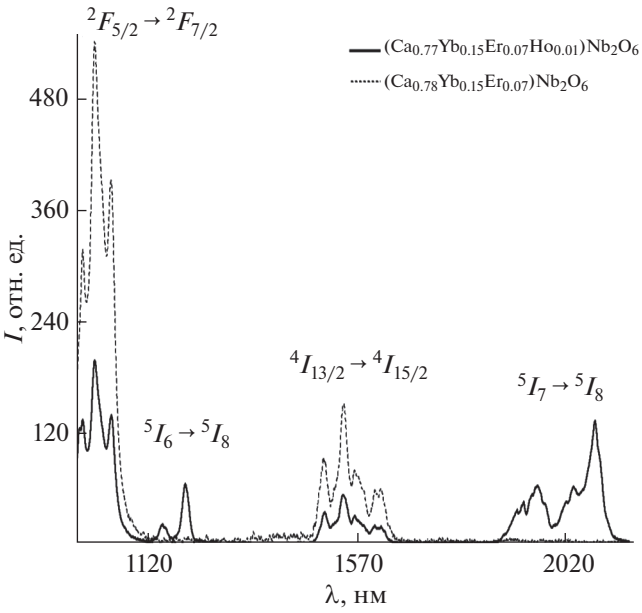

Рис. 2. Спектры ИК-люминесценции соединений $(Ca_{0.77}Yb_{0.15}Er_{0.07}Ho_{0.01})Nb_2O_6$ и $(Ca_{0.78}Yb_{0.15}Er_{0.07})Nb_2O_6$ ($\lambda_{возб}$ = 940 нм).

$CaNb_2O_6$, легированном ионами Yb^{3+}, Er^{3+} и Ho^{3+} при возбуждении лазерным излучением с длиной волны 940 нм. Ионы иттербия поглощают фотоны с длиной волны 940 нм и переходят из основного состояния $^2F_{7/2}$ на уровень возбужденного состояния $^2F_{5/2}$. Часть возбужденных центров тратит энергию на излучательный переход обратно в основное состояние $^2F_{7/2}$, а часть в результате фононной релаксации переходит на уровень $^4I_{13/2}$ Er^{3+}. Некоторые из возбужденных активированных центров в ионе эрбия тратят энергию на переход $^4I_{13/2} \to {}^4I_{15/2}$ с эмиссией на длине волны

Таблица 1. Зависимость среднего времени жизни возбужденных состояний (τ, мкс) от концентрации Ho^{3+} в соединении $(Ca_{0.78-x}Yb_{0.15}Er_{0.07}Ho_x)Nb_2O_6$ при комнатной температуре и возбуждении лазерным излучением с длиной волны 940 нм (длины волн наблюдения 1010, 1200, 1540 и 2070 нм)

$C(Ho^{3+})$, мол. %	$\tau_{1010\ нм}$	$\tau_{1200\ нм}$	$\tau_{1540\ нм}$	$\tau_{2070\ нм}$
0.5	121	132	1794	118
1	100	111	1657	85
3	79	96	1428	79
5	62	95	1108	74
7	60	90	868	68

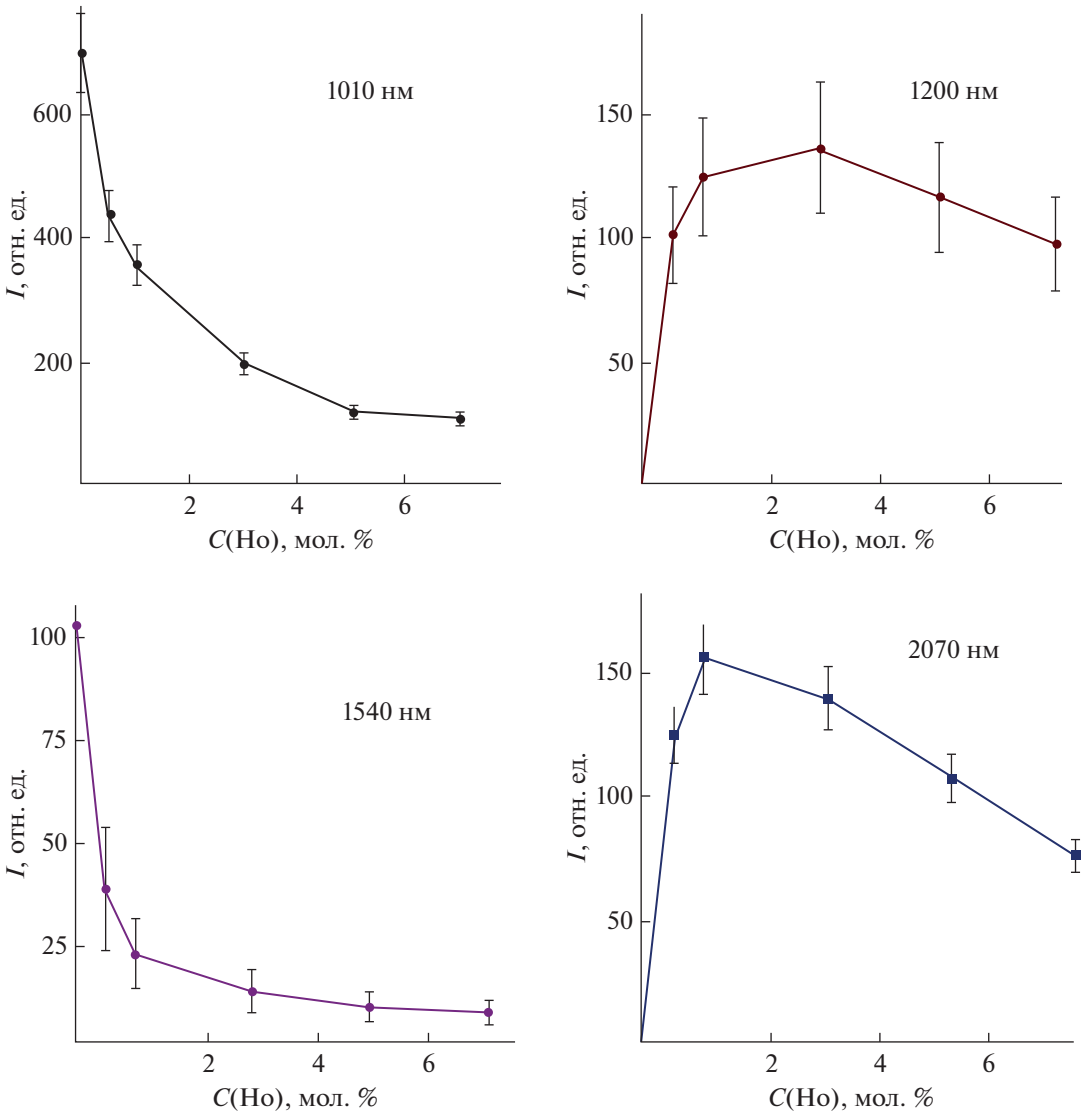

Рис. 3. Зависимость интенсивности ИК-люминесценции от концентрации Ho^{3+} в соединении $(Ca_{0.78-x}Yb_{0.15}Er_{0.07}Ho_x)Nb_2O_6$ ($\lambda_{возб}$ = 940 нм).

1540 нм. Другие активированные центры безызлучательно передают возбуждение на уровень $^5I_7$ Ho^{3+}. Наконец, с возбужденного состояния $^5I_7$ в Ho^{3+} происходит переход в основное состояние $^5I_8$ с эмиссией на длине волны 2070 нм.

Параллельно возможно протекание конкурирующего процесса миграции энергии, при котором передача осуществляется непосредственно от ионов Yb^{3+} к ионам Ho^{3+}. При этом с возбужденного состояния $^2F_{7/2}$ иттербия энергия в результате фононных колебаний передается на уровень $^5I_6$ гольмия. Часть энергии, запасенной на уровне $^5I_6$, возвращается в основное состояние на уровень $^5I_8$ с испусканием излучения с длиной волны в области 1200 нм. Другая часть безызлучательно передается на уровень $^5I_7$, с которого осуществляется длинноволновый переход в области 2 мкм $^5I_7 \rightarrow {}^5I_8$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе исследований осуществлен твердофазный синтез серии соединений $(Ca_{0.78-x}Yb_{0.15}Er_{0.07}Ho_x)Nb_2O_6$ ($0 \le x \le 0.07$) в окислительной атмосфере. Проведены исследования кристаллической структуры и люминесцентных свойств. Исследуемые соединения, возбужденные лазерным излучением с длиной волны 940 нм, обладают стоксовыми полосами люми-

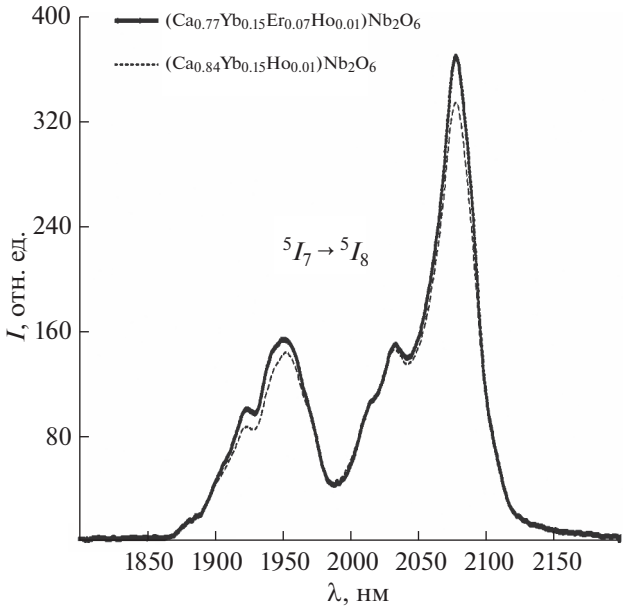

Рис. 4. Спектры ИК-люминесценции соединений $(Ca_{0.77}Yb_{0.15}Er_{0.07}Ho_{0.01})Nb_2O_6$ и $(Ca_{0.84}Yb_{0.15}Ho_{0.01})Nb_2O_6$ ($\lambda_{возб}$ = = 940 нм).

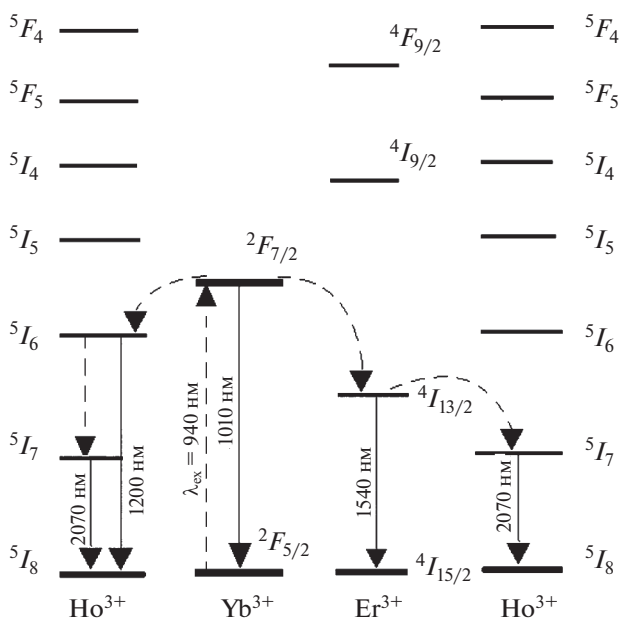

Рис. 5. Схема возможных энергетических переходов в соединении $(Ca_{0.77}Yb_{0.15}Er_{0.07}Ho_{0.01})Nb_2O_6$ при возбуждении лазерным излучением с длиной волны 940 нм.

несценции с максимумами при 1010, 1200, 1540 и 2070 нм. Анализ концентрационных серий позволил выявить оптимальный состав – $(Ca_{0.77}Yb_{0.15}Er_{0.007}Ho_{0.01})Nb_2O_6$ – с максимальной интенсивностью в длинноволновой области спектра. Дополнительное легирование $CaNb_2O_6$:Yb, Ho ионами эрбия позволило увеличить интенсивность люминесценции в области 1900–2100 нм на 10%. Среднее время жизни возбужденных состояний в соединении $(Ca_{0.77}Yb_{0.15}Er_{0.005}Ho_{0.01})Nb_2O_6$ для длин волн 1010, 1200, 1540 и 2070 нм составляет 100, 111, 1657 и 85 мкс соответственно. Предложена схема возможных энергетических переходов в кристалле ниобата кальция с тремя активаторами Yb^{3+}, Er^{3+} и Ho^{3+}.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Nico C., Monteiro T., Graça M.P.F.* // Prog. Mat. Sci. 2016. V. 80. P. 1. https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2016.02.001
2. *Blasse G., Corsmit A.F.* // J. Solid State Chem. 1973. V. 6. P. 513. https://doi.org/10.1016/S0022-4596(73)80008-8
3. *Blasse G., Grabmaier B.C.* Luminescent Materials. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 1994.
4. *Cho I.-S., Bae S.T., Kim D.H. et al.* // Int. J. Hyd. Eng. 2010. V. 35. P. 12954. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.04.057
5. *Ballman A.A., Porto S.S., Yariv A.* // J. Appl. Phys. 1963. V. 34. P. 3155. https://doi.org/10.1063/1.1729154
6. *Blasse G., van Leur M.G.J.* // Mater. Res. Bull. 1985. V. 20. P. 1037. https://doi.org/10.1016/0025-5408(85)90202-8
7. *McAlister W.A.* // Tech. Notes. 1984. V. 31. P. 1207. https://doi.org/10.1149/1.2115779
8. *Li K., Liu X., Zhang Y. et al.* // Inorg. Chem. 2011. V. 54. P. 323. https://doi.org/10.1021/ic502493c

9. *Blasse G., Bril A.* // J. Chem. Phys. 1947. V. 47. P. 5139.
10. *Voloshyna O., Boiaryntseva I., Spassky D. et al.* // Solid State Phenom. 2014. V. 230. P. 172. https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.230.172
11. *İlhan M., KaanEkmekçi M., Demir A. et al.* // J. Fluoresc. 2016. V. 26. P. 1637. https://doi.org/10.1007/s10895-016-1849-5
12. *Li J.H., Lui X.H., Wu J.B.* // Laser Phys. Lett. 2012. V. 9. P. 199. https://doi.org/10.1002/lapl.201110118
13. *Zhou Ru, Wei Xiantao, Duan Changkui et al.* // J. Solid State Sci. Technol. 2012. V. 1. P. 147. https://doi.org/10.1149/2.014206jss
14. *Radzhabov E.A., Shendrik R.Y.* // Bull. Russ. Acad. Sci. 2019. V. 83. P. 360.
15. *Li N., Wang W., Duana P. et al.* // Chem. Phys. Lett. 2016. V. 644. P. 152. https://doi.org/10.1016/j.cplett.2015.11.041
16. *Gao Zi-Ye., Zhu J.-F., Wei Z.-Y. et al.* // Mater. Sci. 2017. V. 5. P. 27292. https://doi.org/10.1109/ACCESS.2017.2774843
17. *Zhou R., Wei X., Yin M.* // J. Nanosci. Nanotechnol. 2014. V. 14. P. 4196. https://doi.org/10.1166/jnn.2014.8050
18. *Zhou R., Wei X., Huang S. et al.* // J. Alloys. Compd. 2012. V. 537. P. 123.
19. *Li J.H., Liu X.H., Wu J.B. et al.* // Las. Phys. Lett. 2012. V. 9. P. 199. https://doi.org/10.1002/lapl.201110118
20. *Воробьев В.А., Леденева Е.А.* Исследование ИК-люминесценции ниобата кальция, активированного иттербием и гольмием. Сб. материалов II научно-практ. семинара. М.: НИЦ “Курчатовский институт” ИРЕА, 2018, С. 41.
21. *Shannon R.D.* // Acta Crystallogr. 1976. P. 1111.
22. *Ballman A.A., Porto S.P.S., Yariv A.* // J. Appl. Phys. 1963. V. 34. P. 3155. https://doi.org/10.1063/1.1729154
23. *de Camargo A.S.S., Ferrari C.R., Silva R.A. et al.* // J. Lumin. 2008. V. 128. P. 223.
24. *Cao R., Qin Z., Jiang S. et al.* // Bull. Mater. Sci. 2015. V. 39. P. 187. https://doi.org/10.1007/s12034-015-1128-0