

УДК 535.37

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИК-ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Yb}(\text{Ln}-\text{Y}, \text{La}, \text{Gd})$ ПРИ ЛАЗЕРНОМ ВОЗБУЖДЕНИИ

А. Н. Георгобиани¹, В. Б. Гутан¹, О. Я. Манаширов²

Определены области существования твердых растворов в двойных системах $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}-\text{Yb}_2\text{O}_2\text{S}$ ($\text{Ln} = \text{Y}, \text{La}, \text{Gd}$) и установлены основные закономерности изменения интенсивности стоксовой ИК-люминесценции $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Yb}$ в области 0.96–1.1 мкм в зависимости от состава при ИК-возбуждении. На основе установленных закономерностей разработан новый моноспектральный ИК-люминофор $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Yb}$, обладающий при возбуждении излучением лазера 0.940 мкм повышенной по сравнению с известным промышленным люминофором интенсивностью стоксовой ИК-люминесценцией в области 0.96–1.1 мкм.

Ключевые слова: люминесценция, ИК-возбуждения, редкоземельные ионы, люминофор, эффективность.

1. *Введение.* В последнее время возникла необходимость создания моноспектрального ИК-люминофора, обеспечивающего эффективное стоксовое преобразование излучения лазеров диапазона 0.94–0.96 мкм только в ИК-излучение в области 0.96–1.10 мкм. Для успешного решения указанной проблемы необходимо было решить следующие задачи:

- выбрать активатор, который обеспечивает стоксовое преобразование излучения из области 0.94–0.96 мкм только в излучение в области 0.96–1.1 мкм;
- определить матрицу, которая в сочетании с выбранным активатором обеспечит максимальный выход ИК-излучения в области 0.96–1.1 мкм.

Анализ спектроскопического потенциала редкоземельных ионов позволил установить, что среди них только ион Yb^{3+} , благодаря уникальной особенности системы тер-

¹ Учреждение Российской академии наук Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН, 119991 Москва, Ленинский пр., 53, e-mail: georg@sci.lebedev.ru.

² Северо-Кавказский государственный технический университет, г. Ставрополь, e-mail: oshir@yandex.ru.

мов, обладает способностью преобразовывать излучение диапазона 0.94–0.96 мкм в излучение в области 0.96–1.1 мкм. Эта особенность ионов Yb^{3+} состоит в том, что энергия его единственного возбужденного уровня ${}^2\text{F}_{5/2}$ примерно соответствует длине волны 0.94 мкм, а излучательные переходы с возбужденных подуровней ${}^2\text{F}_{5/2}$ на штарковские компоненты основного состояния ${}^2\text{F}_{7/2}$ приводят к появлению только стоксовых полос люминесценции в требуемой области ИК-спектра – 0.96–1.1 мкм. Поэтому работа по созданию моноспектрального ИК-люминофора с излучением в области 0.96–1.1 мкм была закономерно связана с выбором матрицы, обеспечивающей наиболее эффективное преобразование ионами Yb^{3+} излучения лазеров диапазона 0.94–0.96 мкм. Для обоснованного выбора такой матрицы необходимы были достоверные сопоставительные данные по эффективности стоксовой ИК-люминесценции различных классов неорганических соединений, активированных ионами Yb^{3+} , при лазерном возбуждении. В связи с тем, что в известной патентной и журнальной литературе отсутствовали подобные сведения, возникла необходимость в проведении комплексного исследования по синтезу и сопоставительному исследованию различных классов соединений, активированных ионами Yb^{3+} , при лазерном возбуждении. Настоящая работа является составной частью такого комплексного исследования и посвящена синтезу и изучению стоксовой ИК-люминесценции в области 0.96–1.1 мкм соединений, образующихся в двойных системах $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}-\text{Yb}_2\text{O}_2\text{S}$ ($\text{Ln} = \text{Y}, \text{La}, \text{Gd}$), при возбуждении излучением лазера 0.940 мкм.

2. *Экспериментальная часть.* Объектами исследования служили концентрационные серии образцов $(\text{Ln}_{1-x}\text{Yb}_x)_2\text{O}_2\text{S}$, где $0 \leq x \leq 1$, $\text{Ln} = \text{Y}, \text{Gd}, \text{La}$. Учитывая чрезвычайную чувствительность светотехнических параметров люминофоров на основе оксисульфидов РЗЭ к микропримесям РЗЭ [1], для синтеза образцов использовали особо чистые вещества: оксиды иттрия, гадолиния, лантана и иттербия с содержанием основного вещества 99.995–99.999%, LiF квалификации “чда для спектрального анализа”, карбонаты щелочных металлов (Li, Na, K) и серу элементарную марки “осч”. Образцы синтезировали по методике, основанной на прокаливании смешанного оксида $(\text{Ln}_{1-x}\text{Yb}_x)_2\text{O}_3$, карбоната щелочного металла, серы и лития фтористого в слабовосстановительной атмосфере в интервале температур 1150–1250 °С. Полноту протекания реакции образования оксисульфидов РЗЭ контролировали при помощи РФА (дифрактометр Д 501 фирма Siemens, Cu K_α -излучение, Ni-фильтр). Съемка для расчета параметров элементарной ячейки проводилась на модернизированном дифрактометре ДРОН-1. Параметры элементарных ячеек рассчитывали при помощи программы “Unitsell”, непосредственно предназначенной для порошкообразных образцов. Для ряда образцов измерения осу-

ществляли на автодифрактометрическом комплексе CAD-4-ENX-SPD.

Стоксовое ИК-излучение образцов, возбуждаемое ИК-лазером с длиной волны излучения 0.940 мкм в слое порошка без связующего (геометрия 0–45°), регистрировали в области 0.96–1.1 мкм с помощью фотоприемного устройства ФПУ-1 и модернизированного монохроматора для исследуемого и опорного образца люминофора Л-54. Отношение максимальных интенсивностей спектральных полос люминесценции в области 0.96–1.1 мкм испытуемого и опорного образцов служило мерой интенсивности стоксовой ИК-люминесценции.

3. *Результаты и их обсуждение.* Изучение твердых растворов в двойных системах $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}-\text{Yb}_2\text{O}_2\text{S}$ ($\text{Ln} = \text{Y}, \text{Gd}, \text{La}$) показало, что непрерывная растворимость наблюдается только в системе $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}-\text{Yb}_2\text{O}_2\text{S}$, а в остальных наблюдается двухфазная область (рис. 1). Для двойных систем $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}-\text{Yb}_2\text{O}_2\text{S}$ и $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}-\text{Yb}_2\text{O}_2\text{S}$ протяженность двухфазной области возрастает с увеличением разницы в ионных радиусах взаимозамещающих РЗ-ионов (табл. 1).

Т а б л и ц а 1

Протяженность двухфазной области в зависимости от разницы в радиусах, взаимозамещающих ионов (Ln^1 и Ln^{11}) в двойных системах $\text{Ln}_2^1\text{O}_2\text{S}-\text{Ln}_2^{11}\text{O}_2\text{S}$

Пара взаимозамещающих РЗ ионов $\text{Ln}^1-\text{Ln}^{11}$	$R_{\text{Ln}^1}^1 - R_{\text{Ln}^{11}}^{11} / R_{\text{Ln}^{11}}^{11}$	Протяженность двухфазной области, мол %
Y-Yb	3.4	0
Gd-Yb	9.3	10
La-Yb	18.3	60

Анализ рентгенограмм позволил установить, что образцы этих систем в двухфазной области характеризуются значительной диффузностью линий и большим разбросом величин параметров решеток. Иными словами, в двухфазной области и на ее границах процессы образования равновесного состояния протекают менее стабильно, чем в областях гомогенности на основе исходных компонентов. С целью выявления корреляции между протяженностью областей гомогенности в двойных системах $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}-\text{Yb}_2\text{O}_2\text{S}$ и способом синтеза была проведена серия опытов по получению образцов различными методами, включающие газофазные и расплавные способы с использованием как атомарной (S^0) и сульфидной (S^{2-}) серы, так и различных минерализаторов. Согласно полученным данным, независимо от способа синтеза в двойной системе $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}-\text{Yb}_2\text{O}_2\text{S}$,

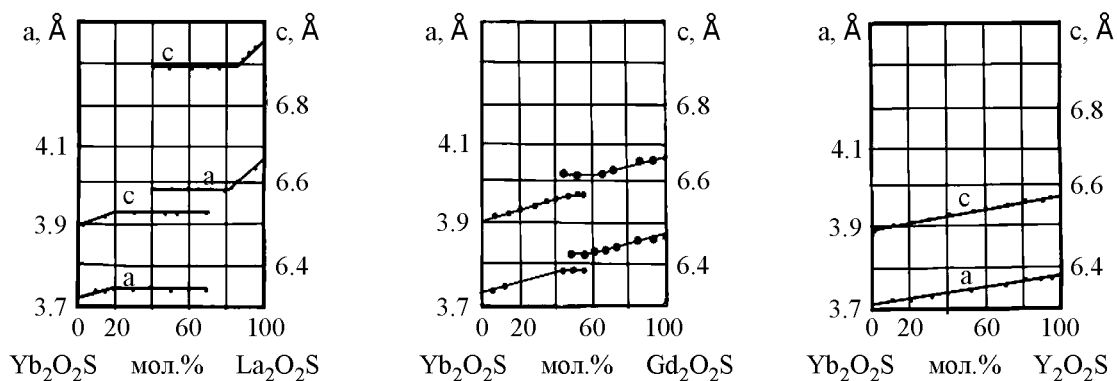


Рис. 1: Изменение метрик решеток в зависимости от состава образцов в двойных оксисульфидных системах $Ln_2O_2S-Yb_2O_2S$.

наблюдается образование гомогенных твердых растворов. В случае двойных систем $La_2O_2S-Yb_2O_2S$ и $Gd_2O_2S-Yb_2O_2S$ границы областей гомогенности изменяются в заметных пределах в зависимости от валентного состояния серы, катиона щелочного карбоната, типа и концентрации минерализатора и температуры прокаливании исходной шихты. По данным [2] возможность существования твердых растворов в двойных системах $Ln_2^1O_2S-Ln_2^{11}O_2S$ определяется соотношением ионных радиусов взаимозамещающих РЗ-ионов: при $R_{Ln'}-R_{Ln''}/R_{Ln''} \leq 9\%$ образуется ряд гомогенных твердых растворов. Однако, как показывают полученные нами результаты в сочетании с ранее опубликованными данными [3–5], указанный размерный критерий недостаточен и протяженность областей гомогенности в двойных системах $Ln_2^1O_2S-Ln_2^{11}O_2S$ определяется не только разницей в размерах ионов РЗЭ, а также способом синтеза и условиями его проведения. Таким образом, эта часть проведенных исследований позволила определить области существования твердых растворов в двойных системах $Ln_2O_2S-Yb_2O_2S$ и подтвердить высокую чувствительность рентгенометрических параметров оксисульфидных систем к способу синтеза и условиям его проведения. Из полученных данных также следует, что из исследуемых систем наиболее перспективной для создания эффективного ИК-люминофора является система $Y_2O_2S-Yb_2O_2S$, в которой, независимо от способа синтеза, наблюдается образование ряда гомогенных твердых растворов. Рассмотрим далее, как этот вывод согласуется с экспериментальными результатами.

На рис. 2 приведены спектры стационарной стоксовой ИК-люминесценции люминофоров состава $Ln_{1.85}Yb_{0.15}O_2S$ ($Ln = Y, Gd, La$) при возбуждении лазером 0.940 мкм. Как видно из рис. 2, стоксовая ИК-люминесценция ионов Yb^{3+} в исследуемых люми-

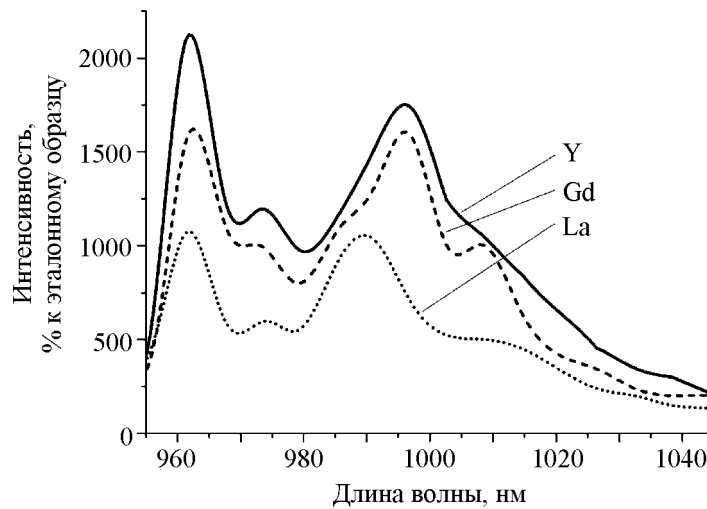


Рис. 2: Спектры стоксовой ИК-люминесценции люминофоров $(Ln_{0.925}Yb_{0.075})_2O_2S$ при возбуждении лазером 0.940 мкм.

нофорах наблюдается в области 0.96–1.1 мкм и имеет сложную структуру, которая обусловлена оптическими переходами между штарковскими компонентами единственного возбужденного уровня ${}^2F_{5/2}$ и основного состояния ${}^2F_{7/2}$. Сопоставительный анализ спектров стационарной люминесценции $Ln_2O_2S:Yb$ позволил установить, что замена катиона матрицы оксисульфидного люминофора не приводит к появлению новых интенсивных ИК-полос излучения и существенно не изменяет структуру ИК-полос излучения иона Yb^{3+} в области 0.96–1.1 мкм, а только заметно изменяет интенсивность стоксовых ИК-полос в области 0.96–1.1 мкм. По выходу стоксовой ИК-люминесценции в области 0.96–1.1 мкм при лазерном возбуждении исследуемые системы можно расположить в следующий ряд: $Y_2O_2S:Yb > Gd_2O_2S:Yb > La_2O_2S:Yb$. Полученные результаты могут быть объяснены, исходя из структурных особенностей Ln_2O_2S и изменений межатомных расстояний в ряду La-Gd-Y.

Оксисульфиды РЗЭ и иттрия, а также твердые растворы на их основе имеют одноосную кристаллическую структуру и кристаллизуются в тригональной сингонии, обычно представляемой в гексагональном аспекте с одной формульной единицей в элементарной ячейке [5]. В кристаллической структуре La_2O_2S атомы металла локализованы в двухкратной позиции с координатами $1/3, 2/3$ и точной симметрией C_{3v} . Согласно данным [6], в кристаллической решетке La_2O_2S также имеется полость (междоузлие), центр которого находится в другом центре симметрии (D_{3d}) с координатами $0\ 0\ 1/2$. Это междоузлие имеет в своем ближайшем окружении шесть атомов кислорода, образующих

искаженный октаэдр. В процессе синтеза люминофоров на основе твердых растворов оксисульфидов РЗЭ и иттрия в слабостановительной атмосфере при повышенных температурах (1150–1250 °С) происходит размещение в этой позиции других РЗЭ и нейтральной серы (S^0), что приводит к повышению дефектности получаемых люминофоров и ухудшению их светотехнических и эксплуатационных характеристик [7]. Если учесть, что при уменьшении размера РЗЭ обычно наблюдается немонотонное уменьшение межатомных расстояний, обусловленное эффектом “лантаноидного сжатия”, то логично сделать следующий вывод: в ряду La-Gd-Y по мере уменьшения ионного радиуса РЗЭ из-за пространственных ограничений на вхождение нейтральной серы и других РЗЭ в октаэдрическую полость с координатами $0\ 0\ 1/2$ может происходить уменьшение общего количества вышеуказанных антиструктурных дефектов и связанное с этим улучшение светотехнических и эксплуатационных параметров люминофоров. В соответствии с вышеизложенным одинаковый характер спектров стационарной люминесценции исследуемых люминофоров при возбуждении излучением лазера 0.940 мкм можно объяснить однотипностью их кристаллической структуры, а увеличение интенсивности стоксовых ИК-полос люминесценции в области 0.96–1.1 мкм в ряду $La_2O_2S:Yb-Gd_2O_2S:Yb-Y_2O_2S:Yb$ – уменьшением дефектности кристаллов люминофоров.

С целью определения оптимального состава твердых растворов $(Ln_{1-x}Yb_x)_2O_2S$ представляло практический интерес подробно рассмотреть зависимость от концентрации интенсивности стоксовой ИК-люминесценции ионов Yb^{3+} в области 0.96–1.1 мкм в широком диапазоне концентрации ($0 \leq x \leq 1$). Согласно приведенным на рис. 3 данным, концентрационные зависимости интенсивности стоксовой ИК-люминесценции в области 0.96–1.1 мкм для твердых растворов $(Ln_{1-x}Yb_x)_2O_2S$ однотипны и имеют характерный для всех них вид, а именно вид кривой с максимумом. В области небольших концентраций ($1 \cdot 10^{-4} \leq x \leq 5 \cdot 10^{-2}$) увеличение содержания ионов Yb^{3+} в Ln_2O_2S приводит почти к пропорциональному росту интенсивности стоксовой ИК-люминесценции в области 0.96–1.1 мкм. При концентрации ионов Yb^{3+} в изучаемых люминофорах $x = 5 \cdot 10^{-2}$ интенсивность стоксовой ИК-люминесценции в области 0.96–1.1 мкм достигает своего максимального значения и сохраняет ее до $x = 1 \cdot 10^{-1}$. Согласно результатам сопоставительного анализа, ИК-люминофор на основе оксисульфида иттрия оптимального состава $(Y_{0.925}Yb_{0.075})_2O_2S$ при возбуждении излучением лазера 0.940 мкм обладает по сравнению с промышленным люминофором Л-54 повышенной в 1.9 раза интенсивностью стоксовой ИК-люминесценции в области 0.96–1.1 мкм. Как показали результаты измерений трех дополнительных концентрационных серий $(Ln_{1-x}Yb_x)_2O_2S$, светотехни-

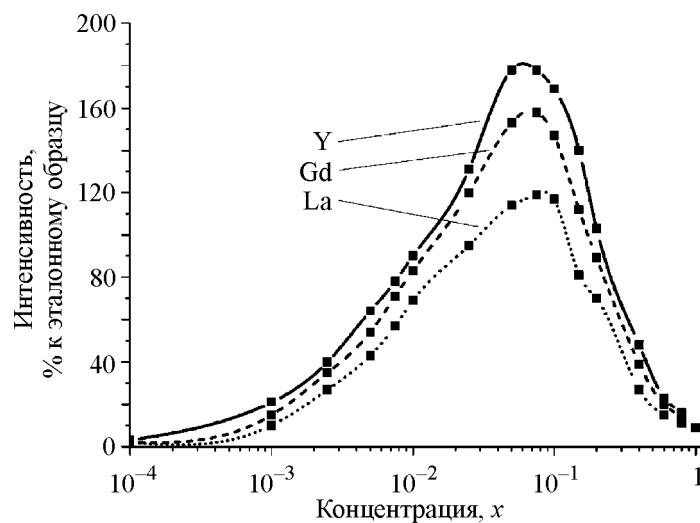


Рис. 3: Концентрационные зависимости и интенсивности стоксовой ИК-люминесценции люминофоров $(Ln_{1-x}Yb_x)_2O_2S$ в области 0.96–1.1 мкм при возбуждении лазером 0.940 мкм, где $Ln = Y, Gd, La$, соответственно.

ческие параметры ИК-люминофора на основе оксисульфида иттрия оптимального состава $(Y_{0.925}Yb_{0.075})_2O_2S$ имеют воспроизводимый характер. В случае ИК-люминофоров на основе оксисульфидов лантана и гадолиния границы оптимальной области концентрации ионов Yb^{3+} могут изменяться в заметных пределах при незначительных вариациях условий синтеза.

При концентрации ионов Yb^{3+} в оксисульфидных люминофорах выше оптимальных границ ($x > 0.05-0.1$) наблюдается снижение интенсивности стоксовой ИК-люминесценции (рис. 3), обусловленное процессом концентрационного тушения. Для определения механизма концентрационного тушения полученные экспериментальные данные были обработаны графически в виде зависимости $\lg I = f(\lg x)$ и рассмотрены в соответствии с теорией Декстера–Шульмана [8, 9]. Согласно [9], изменения интенсивности люминесценции при варьировании концентрацией иона-активатора связаны со средним расстоянием (r) между взаимодействующими ионами как r^{-Q} , где Q определяет мультипольность взаимодействия и принимает значения 6, 8, 10 в случае диполь-дипольных, диполь-квадрупольных и квадруполь-квадрупольных взаимодействий. Для определения мультипольности взаимодействия была использована формула, описанная ранее [10]:

$$1 = (1 + \alpha x + \beta x^{Q/3})^{-1},$$

где α и β – константы тушения люминесценции по миграционному и мультипольным взаимодействиям соответственно. Проведенные сравнения полученных кривых с набором теоретических кривых, рассчитанных для различных типов взаимодействий, показали, что общий ход их не может быть описан вышеприведенной формулой при использовании только одного значения Q . По-видимому, экспериментально установленные концентрационные зависимости интенсивности стоксовой ИК-люминесценции $(\text{Ln}_{1-x}\text{Yb}_x)_2\text{O}_2\text{S}$ в области 0.96–1.1 мкм при лазерном возбуждении имеют сложный характер, отражающий как миграционные процессы, так и мультипольные взаимодействия между ионами Yb^{3+} , а также и взаимодействия между этими ионами и примесными редкоземельными ионами. В пользу этого предположения свидетельствуют данные работ [11, 12], посвященные изучению механизма концентрационного тушения люминесценции ионов Yb^{3+} в других матрицах.

В результате проведенного комплексного исследования определены области гомогенных твердых растворов в двойных системах $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}-\text{Yb}_2\text{O}_2\text{S}$ ($\text{Ln} = \text{Y}, \text{La}, \text{Gd}$) и установлены основные закономерности изменения интенсивности стоксовой ИК-люминесценции $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}\cdot\text{Yb}$ в области 0.96–1.1 мкм в зависимости от состава при ИК-возбуждении. На основе установленных закономерностей разработан новый моноспектральный ИК-люминофор $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Yb}$, обладающий при возбуждении излучением лазера 0.940 мкм повышенной по сравнению с известным промышленным люминофором интенсивностью стоксовой ИК-люминесценцией в области 0.96–1.1 мкм.

Л И Т Е Р А Т У Р А

- [1] О. Я. Манаширов, Н. И. Смирдова, Н. П. Ефрюшина и др., *Высокочистые вещества* N 3, 198 (1988).
- [2] M. Leskella and L. Niinisto, *Journal of Solid State Chemistry* **19**(3), 245 (1976).
- [3] Б. В. Михитарьян, О. Я. Манаширов, Н. И. Каргин, *Рентгенометрические исследования оксисульфидов РЗЭ. В: V Международная научная конференция “Химия твердого тела и современные микро- и нанотехнологии” (Кисловодск–Ставрополь, СевКавГТУ, 2005)*, с. 291.
- [4] Г. М. Кузьмичева, И. В. Перепелкин, А. А. Елисеев, *ЖНХ* **32**(3), 741 (1987).
- [5] Ю. Л. Супоницкий, Г. М. Кузьмичева, А. А. Елисеев, *Успехи химии* **LVII**(3), 372 (1988).
- [6] Г. Н. Кузьмичева, И. В. Перепелкин, И. В. Поротников, Д. Ц. Холодный, *ЖНХ* **30**(11), 2981 (1985).

- [7] B. Mikhitaryan, O. Manashirov, and N. Kargin, Effect of heat treatment on luminescent properties of $Gd_2O_2S:Tb$, $Y_2O_2S:Tb$ phosphors. In: Proceeding of Asia Display 2007. (East China Normal University Press, Shanghai, China, 2007) vol. 1, p. 1037.
- [8] D. L. Dexter, J. Chem. Phys. **21**(5), 836 (1953).
- [9] D. L. Dexter and L. Shulman J. Chem. Phys. **22**(6), 1063 (1954).
- [10] Н. Ц. Полуэктов, Н. П. Ефрюшина, С. А. Гава, *Определение микроколичеств лантаноидов по люминесценции кристаллофосфоров* ("Наукова Думка", Киев, 1976).
- [11] P. Yang, P. Deng, and Z. Yin, J. of Luminescence **97**, 51 (2002).
- [12] G. Boulon, J. of Alloys and Compounds **451**, 1 (2008).

Поступила в редакцию 22 декабря 2009 г.