

УДК 535.34

## ФУРЬЕ-СПЕКТРОСКОПИЯ АНТИСТОКСОВЫХ ЛЮМИНОФОРОВ С ИОНАМИ $Er^{3+}$ В $Y_2O_2S$

И. В. Пауков, Ю. П. Тимофеев, Ю. А. Хаджийский, Т. С. Холодная

*С высоким разрешением измерены спектры пропускания люминофоров  $Y_2O_2S : Yb, Er$  в области  $1,5 \text{ мкм}$  ( ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ ) при температурах  $4,2 = 80 \text{ К}$ . Установлено существенное влияние концентрации ионов  $Er^{3+}$ , а также дополнительного введения ионов  $Yb^{3+}$  на неоднородную ширину линий поглощения, которая в этой матрице у одиночных ионов  $Er^{3+}$  не превышает  $0,15 \text{ см}^{-1}$  и доходит до  $1,6 - 2 \text{ см}^{-1}$  для парных центров  $Er-Yb$ .*

Среди наиболее эффективных антистоксовых люминофоров с редкоземельными ионами (РЗИ), которые непосредственно преобразуют ИК излучение в видимый свет [1-4], особое внимание привлекают оксисульфиды иттрия, легированные ионами  $Er^{3+}$  и  $Yb^{3+}$ . В таких, обычно поликристаллических, люминофорах рабочие ионы замещают регулярные узлы катионной подрешетки, образуя преимущественно один тип центров с локальной симметрией  $C_{3v}$  [5]. При этом отличие ионных радиусов  $Y^{3+}$  и  $Er^{3+}$ , как и параметров кристаллических решеток, весьма незначительно, что приводит к четко разрешенным спектрам люминесценции как при обычном стоксовом, так и антистоксовом возбуждении. Данная матрица хорошо возбуждается и электронным пучком, причем выход ИК люминесценции ионов  $Er^{3+}$  при их достаточно высоких концентрациях достигает 10-15% [6], что может представлять интерес для практических приложений. Ширина полос люминесценции (например, в области  $0,54 \text{ мкм}$  для перехода  ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ ) вблизи азотных температур и для малых концентраций ионов  $Er^{3+}$  составляет не более  $2 - 3 \text{ см}^{-1}$ , т.е. значительно уже, чем для многих других антистоксовых люминофоров.

Основная цель работы состояла в определении минимальной величины неоднородного уширения штарковских уровней для данных люминофоров, а также в уточнении различия спектров одиночных и парных центров, образованных как парами  $Er-Er$  так и

*Er-Yb*. Выяснение этих вопросов может в значительной степени способствовать развитию более детальных исследований кинетики как обычной стоксовой, так и антистоксовой люминесценции, в том числе с использованием методов селективной лазерной спектроскопии [7, 8].

Объектами исследования служили оксисульфидные люминофоры  $Y_{1,72}Yb_{0,16}Er_{0,12}O_2S$ ,  $Y_{1,8}Er_{0,2}O_2S$ , оптимизированные по эффективности антистоксова свечения при ИК возбуждении в областях 0,9 – 1,0 мкм и 1,5 – 1,6 мкм соответственно, а также  $Y_{1,98}Er_{0,02}O_2S$  с низкой концентрацией *Er* ( $\leq 1\%$ ), имеющий значительно меньшую ширину линий катодолюминесценции.

Поликристаллические образцы измельчались до размера зерен  $\leq 1$  мкм, смешивались с этанолом и наносились плотно уложенным слоем на кварцевые подложки; толщина слоя ( $\approx 20$  мкм) подбиралась оптимальной для лучшего соотношения сигнал/шум при отсутствии насыщения самых сильных линий поглощения. Эти образцы помещались непосредственно перед фотоприемником (фотодиод *InSb*) в гелиевом криостате производства СКТБ (г. Киев), который охлаждался до температуры 4,2 – 80 К. Термопара (*Cu-Fe*) с прецизионным компаратором и нагреватель с автоматической регулировкой тока обеспечивали плавное изменение и стабилизацию температуры с точностью до 0,1 градуса, начиная с температуры жидкого азота. Характеристики фотоприемника практически не изменялись в этом интервале температур, но значительно ухудшались при  $T > 100$  К, что затрудняло исследование спектров в более высокотемпературной области.

Излучение источника света (галогенная лампа накаливания), проходя через исследуемые образцы, испытывало многократное рассеяние на границах микрокристаллитов (размеры которых значительно меньше глубины проникновения ИК лучей), так что получаемый спектр представлял собой спектр диффузного пропускания. Тем не менее использование фурье-спектрометра BOMEM DAS.002 (Канада) позволило получать спектры высокого разрешения (с шириной линий  $\approx 0,1$  см<sup>-1</sup>) в диапазоне 4500 – 12000 см<sup>-1</sup>. Измерения проводились в интервале 6400 – 6700 см<sup>-1</sup>, который соответствует переходу  ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$  для ионов *Er*<sup>3+</sup>. Управление экспериментом и обработка спектров осуществлялись с клавиатуры дисплея.

Основные результаты измерений представлены на рис. 1 и 2. Из рассмотрения рис. 1 следует, что минимальная ширина низкочастотных линий поглощения при  $T = 4,2$  К для малых концентраций ионов *Er*<sup>3+</sup> ( $\leq 1\%$ ) составляет не более 0,15 см<sup>-1</sup>. Указанная ширина соизмерима с неоднородным уширением линий

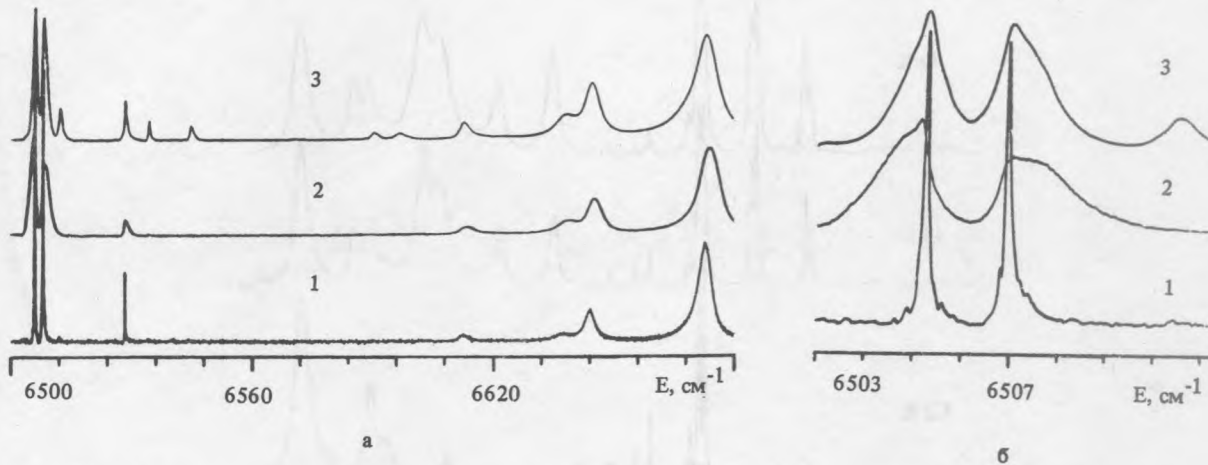


Рис. 1. Спектры поглощения перехода  ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$  для ионов  $Er^{3+}$  при температуре 4,2 К для образцов:  $Y_{1,98}Er_{0,02}O_2S$  (1),  $Y_{1,72}Yb_{0,18}Er_{0,12}O_2S$  (2),  $Y_{1,8}Er_{0,2}O_2S$  (3); (а) общий вид спектров, (б) низкочастотная область.

$Er^{3+}$  и  $Ho^{3+}$  для наиболее совершенных лазерных кристаллов [9] и, по-видимому, впервые наблюдалась на поликристаллических люминофорах с РЗИ. Это позволяет с высокой точностью установить положение всех семи штарковских компонент одиночных центров  $Er^{3+}$  при гелиевых и азотных температурах для  $Y_2O_2S$ , а именно 6505,9; 6507,9; 6528,4; 6612,6; 6637,3; 6644,1; 6672,8  $cm^{-1}$ . Также наблюдались дополнительные линии пропускания, но их интенсивность была почти на 2 порядка ниже, чем у вышеуказанных. Отметим некоторое отличие наших результатов от приведенных ранее данных [5] по монокристаллам  $Y_2O_2S$ , которое, по-видимому, следует приписать наличию в них других типов центров (например, примеси  $Y_2O_3$ ).

Повышение концентрации  $Er^{3+}$  до 10%, при которой достаточно велика вероятность образования парных центров в ближайших трех узлах конфигурационной сферы, приводит к существенному уширению полос поглощения; их полуширина для  $T = 4,2$  К достигает 1 – 1,5  $cm^{-1}$ , а сдвиги максимумов составляют 0,03 – 0,7  $cm^{-1}$ . Еще большее уширение до 1,6 – 2,0  $cm^{-1}$  наблюдается при введении ионов  $Yb^{3+}$  примерно той же концентрации (8%), что и ионов  $Er^{3+}$  (6%), когда возможно образование парных центров  $Yb-Er$ , необходимых для получения эффективной антистоксовой люминесценции при возбуждении в области 0,9 – 1,0  $\mu m$ . При этом, исходя из рассмотрения контура линий, можно предположить, что наряду с парными центрами сохраняется и некоторое количество одиночных центров  $Er^{3+}$ , положение максимумов которых однако несколько смещено по сравнению с исходной решеткой в отсутствие ионов  $Yb^{3+}$ . Сдвиг

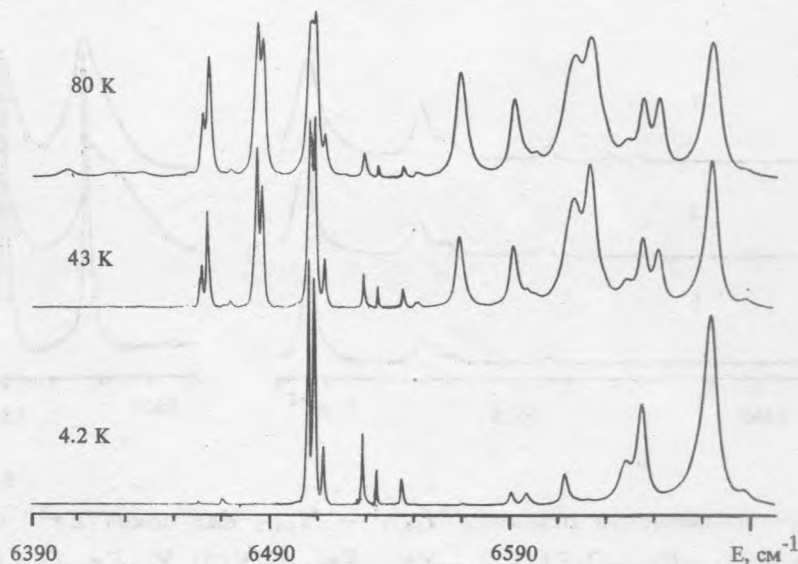


Рис. 2. Спектры поглощения  $Y_{1,72}Yb_{0,18}Er_{0,12}O_2S$  при температурах 4, 2; 43; 80 К.

максимумов линий поглощения при этом составляет  $0,1-1,1 \text{ см}^{-1}$ , причем наиболее высокоэнергетичная линия сдвигается в отличие от всех других линий в коротковолновую область. Наличие таких спектрально разделяемых типов центров в принципе позволяет надеяться обнаружить и различие в кинетике переноса энергии при первоначальном селективном возбуждении того или иного типа РЗ центров, как это в частности получено на кристаллах  $YAG: Nd^{3+}$  при селективном лазерном возбуждении [10].

При повышении температуры, как и для многих других люминофоров и лазерных кристаллов, увеличивается неоднородное уширение всех линий поглощения. Из рис. 2 можно видеть, что вблизи азотных температур уширение низкочастотных линий достигает  $2,0-2,5 \text{ см}^{-1}$ , т.е. заметно превышает вышеуказанное значение. Наряду с этим появляются и новые, более длинноволновые линии поглощения, соответствующие переходам с более высоких штарковских компонент основного состояния  $^4I_{15/2}$ , а именно с уровней 21; 23; 43; 209 и  $223 \text{ см}^{-1}$ . В исследованных нами областях температур переходы с еще более высоких штарковских уровней (вблизи  $240-260 \text{ см}^{-1}$ ) не наблюдались.

Детальный анализ температурных зависимостей формы и положения линий поглощения, которые в принципе могут быть получены по данной методике, в настоящей работе не проводился.

Авторы весьма признательны М. Н. Поповой за большую помощь в постановке задачи и проведении данной работы.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Blombergen N. Phys. Rev. Lett., 2, 84 (1959).
- [2] Овсянкин В. В., Феофилов П. П. Письма в ЖЭТФ, 4, 471 (1966).
- [3] Auzel F. Acad. Sci., 262, 1016 (1966).
- [4] Чукова Ю. П. Антистоксова люминесценция и новые возможности ее применения. М., Сов. радио, 1980.
- [5] Попова М. Н. и др. ЖПС, 52, вып. 3, 387 (1990).
- [6] Гутан В. Б. и др. Краткие сообщения по физике ФИАН, N 5-6, 53 (1992).
- [7] Казарян А. К., Тимофеев Ю. П., Фок М. В. Труды ФИАН, 175, 65 (1986).
- [8] Басиев Т. Т. и др. Краткие сообщения по физике ФИАН, N 8, 9 (1979).
- [9] Агладзе Н. И., Виноградов Е. А., Попова М. Н. Препринт ИСАН N 9, Троицк, 1986.
- [10] Басиев Т. Т. и др. Препринт ИОФАН N 77, М., 1988.

Поступила в редакцию 21 июля 1993 г.