

УДК 535.361+543.426

ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ТЕРБИЕВОГО ОРГАНИЧЕСКОГО СОЕДИНЕНИЯ В ПОРАХ ГЛОБУЛЯРНОГО ФОТОННОГО КРИСТАЛЛА

В. С. Горелик^{1,2}, А. Н. Лобанов¹, М. Т. Метлин^{1,2}, И. В. Тайдаков¹

Установлено возрастание интенсивности спектров фотолюминесценции органического люминофора с ионами тербия Tb^{3+} , при его введении в 3D-фотонный кристалл – SiO_2 опаловую матрицу. При возбуждении на длине волны 369 нм наблюдался эффект суперлюминесценции на переходе $^5D_4-^7F_5$ в ионе Tb^{3+} в зеленой области спектра ($\lambda = 545$ нм). Проанализированы возможности получения лазерной генерации в композитной опаловой матрице для перехода $^5D_4-^7F_5$ в ионе Tb^{3+} .

Ключевые слова: координационные соединения тербия, фотолюминесценция, фотонные кристаллы, стоп-зона, суперлюминесценция.

Введение. Введение люминофоров в поры 3D-фотонных кристаллов открывает возможности для существенного усиления спектров фотолюминесценции (ФЛ), а также для создания новых типов сенсоров и источников излучения, включая лазеры видимой и ультрафиолетовой областей спектра [1–4]. В работах [5, 6] была обнаружена суперлюминесценция европия ($\lambda = 618$ нм) в оптически прозрачных опаловых матрицах (фотонных кристаллах), отожжённых при высокой температуре. В [6] было установлено, что интенсивность ФЛ на длине волны 545 нм в опаловой матрице, заполненной тербиевыми соединениями, на порядок превышает интенсивность соответствующих полос в спектрах ФЛ исходного поликристалла гексагидрата нитрата тербия. Этот эффект был объяснён резким возрастанием плотности фотонных состояний в случае, когда частоты возбуждающего излучения приближаются к краям стоп-зоны фотонного кристалла [4]. В настоящей работе представлены результаты экспериментальных исследований спектров ФЛ в 3D-фотонных кристаллах в виде композитов SiO_2 опаловых матриц, в поры которых были введены органические координационные соединения ионов

¹ ФИАН, 119991 Россия, Москва, Ленинский пр-т, 53; e-mail: lobanovan@lebedev.ru.

² МГТУ им. Н. Э. Баумана, 105005 Россия, Москва, 2-я Бауманская ул., д. 5, стр. 1.

тербия *трис*-(1,5-диметил-1Н-пиразол-4-ИЛ)-4,4,4-трифторбутан-1,3-дионато) (диметанол) Тербий(III), синтез и свойства которого описаны в работе [7]. Эти соединения обладают большим коэффициентом экстинкции возбуждающего УФ-излучения и высокой эффективностью передачи электронного возбуждения с электронных уровней лиганда на уровни иона тербия.

Методика эксперимента. 3D-фотонные кристаллы в виде SiO₂ опаловых матриц были выращены методом, изложенным в работах [8, 9]. Использовались тонкие (1–2 мм) ориентированные пластины с поверхностью роста (111). Диаметр глобул исследованных кристаллов в соответствии с данными электронной микроскопии (см. рис. 1) составлял 240 нм.

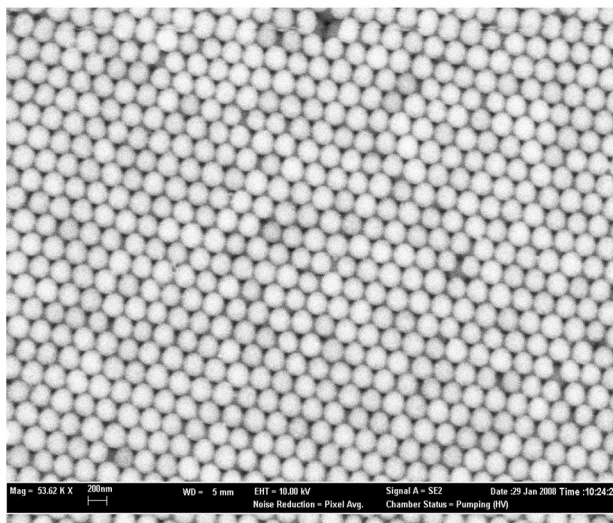


Рис. 1: Изображение поверхности (111) исследуемого глобулярного фотонного кристалла, полученное с помощью электронного микроскопа.

Образцы глобулярных фотонных кристаллов помещались в насыщенный раствор Tb(L)₃(MeOH)₂ в этиловом спирте. После выдержки опала в растворе в течение 10 минут образец высушивался в течение 20 минут при температуре 50 °С. Для полного заполнения пор опаловой матрицы органическим соединением процедура повторялась 8–10 раз.

Схема установки для измерения оптических характеристик представлена на рис. 2. Широкополосное излучение от галогеновой лампы 6 с помощью волоконного световода 5 и зонда 4 подводилось к поверхности (111) фотонного кристалла. Использовались кварцевые световоды с диаметром 50 мкм. Отражённое излучение с помощью другого

световода 5 подводилось к мини-спектрометру 7 типа FSD-8, позволяющему регистрировать спектр отражения в широком спектральном диапазоне (200–1000 нм). Расходимость падающего и анализируемого излучений определялась апертурой световода и составляла несколько градусов.

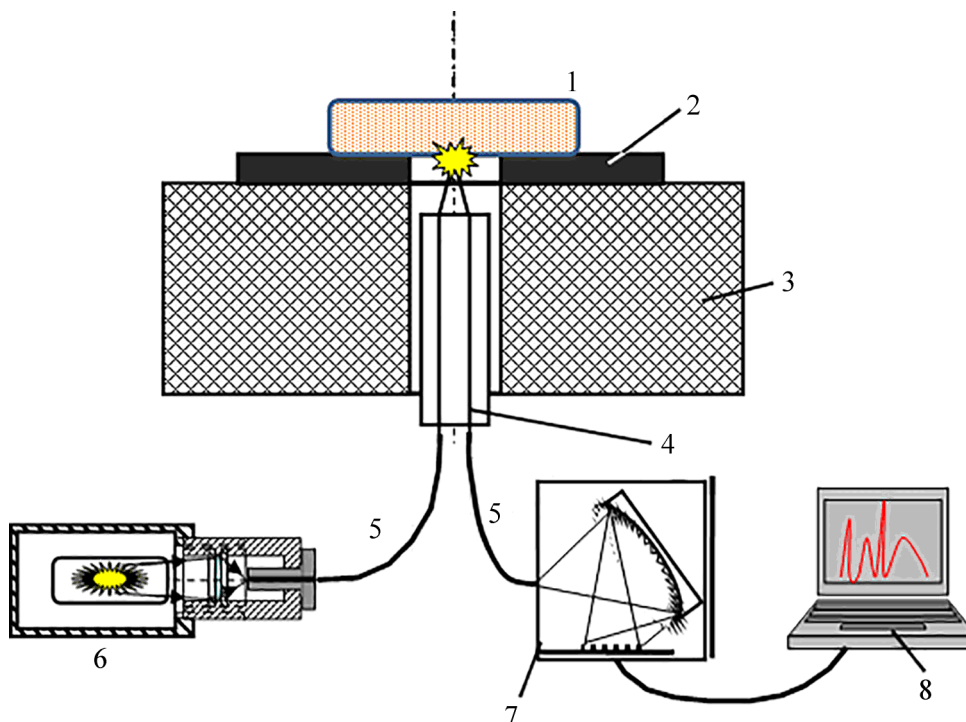


Рис. 2: Установка для анализа спектров отражения широкополосного излучения галогенной лампы от поверхности (111) глобулярного кристалла при направлении падения излучения на поверхность, близком к нормальному; 1 – образец глобулярного фотонного кристалла, 2 – тефлоновое кольцо, 3 – тефлоновый диск, 4 – зонд, 5 – световоды, 6 – галогенная лампа, 7 – мини-спектрометр, 8 – компьютер.

Для исследования ФЛ вместо галогенной лампы использовались светодиоды с длинами волн 369, 385 и 410 нм и четвёртая гармоника лазера YAG:Nd³⁺ ($\lambda = 266$ нм). Средняя мощность полупроводниковых диодов, генерирующих излучение в квазинепрерывном режиме, составляла 50–100 мВт. Длительность лазерного импульса 20 нс, частота повторения 3 КГц при средней мощности 3–4 мВт. Для регистрации спектров использовался тот же мини-спектрометр типа FSD-8 с многоэлементным приёмником, обеспечивающим регистрацию спектра в широком спектральном диапазоне: 200–1000 нм спектральное разрешение 2 нм, длительность экспозиции 0.1–30 сек.

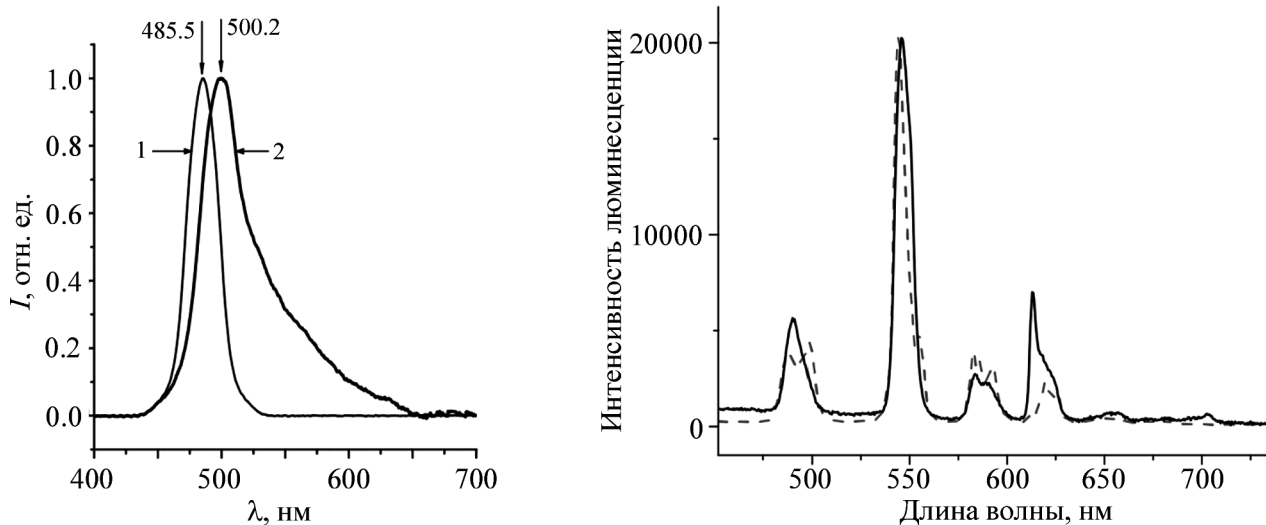


Рис. 3: Спектры отражения широкополосного излучения галогеновой лампы от поверхности (111) опаловых матриц; 1 – исходная матрица, 2 – образец, заполненный координационным соединением $Tb(L)_3(MeOH)_2$.

Рис. 4: Спектры ФЛ $Tb(L)_3(MeOH)_2$ при возбуждении на длине волны 369 и 405 нм; – в растворе, — в виде порошка.

Результаты экспериментов и их обсуждение. На рис. 3 представлены спектры отражения широкополосного излучения галогеновой лампы от поверхности исходного фотонного кристалла (кривая 1) и образца, заполненного $Tb(L)_3(MeOH)_2$ (кривая 2). Как видно из сравнения кривых 1 и 2, при введении в опаловую матрицу органического соединения наблюдается небольшой сдвиг полосы отражения, соответствующей первой стоп-зоне, а также формирование длинноволнового “хвоста”, обусловленного присутствием переходов ${}^5D_4-{}^7F_6$ (488 нм) и ${}^5D_4-{}^7F_5$ (545 нм) в спектрах фотолюминесценции иона тербия.

Спектры ФЛ $Tb(L)_3(MeOH)_2$ в виде порошка и в растворе приведены на рис. 4.

Спектры ФЛ $Tb(L)_3(MeOH)_2$ в порах фотонного кристалла представлены на рис. 5. При возбуждении на длине волны 369 нм в спектре ФЛ есть только одна линия 545 нм. В остальных случаях спектр люминесценции практически совпадает со спектром ФЛ порошка и раствора $Tb(L)_3(MeOH)_2$.

Форма линии ФЛ на длине волны 545 нм представлена на рис. 6. Видно, что при возбуждении на длине волны 369 нм для соединения тербия в порах фотонного кри-

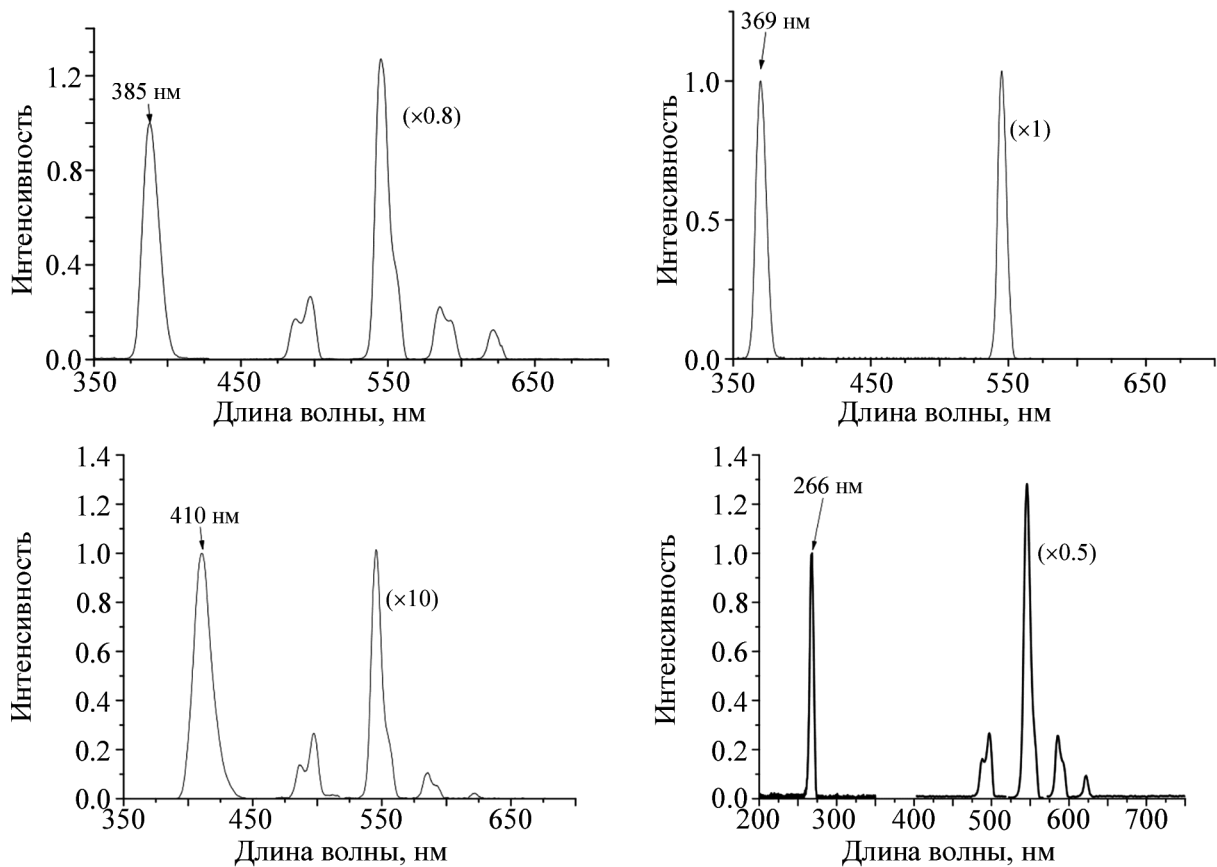


Рис. 5: Спектры ФЛ $Tb(L)_3(MeOH)_2$ в порах фотонного кристалла при возбуждении на длинах волн 385, 369, 410 и 266 нм.

сталла линия сужается, что подтверждает возникновение суперлюминесценции, как и исчезновение других полос ФЛ в этом случае. Из схемы уровней на рис. 6(б) ясно, что вследствие большей силы осциллятора перехода на длине волны 548 нм разгрузка верхнего уровня иона 5D_4 приводит к подавлению люминесценции на переходах с длиной волны 621, 590 и 497 нм. Как показано в работе [7], максимум спектра возбуждения для $Tb(L)_3(MeOH)_2$ в твердой фазе соответствует именно длине волны 369 нм перехода $^7F_6 \rightarrow ^5D_2$ иона Tb^{3+} , т. е. прямому возбуждению уровней иона с последующей релаксацией в состояние 5D_4 , а не передаче энергии с электронного уровня лиганда.

Заключение. Установлено, что при введении органического соединения $Tb(L)_3(MeOH)_2$ в 3D фотонный кристалл в виде SiO_2 -опаловой матрицы наблюдается резкое возрастание интенсивности ФЛ тербия. Эффект зависит от длины волны возбуждающего излучения, что связывается с резонансным возбуждением электронно-

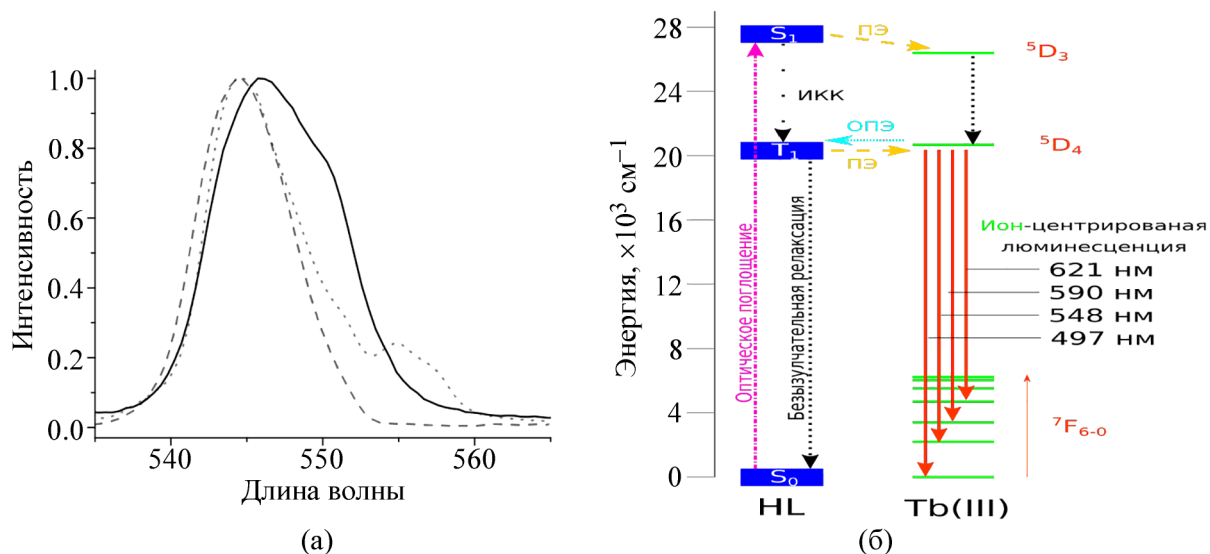


Рис. 6: (а) Форма линии ФЛ $\text{Tb}(\text{L})_3(\text{MeOH})_2$; – в растворе, ... в виде порошка, – в фотонном кристалле при возбуждении на длине волны 369 нм. (б) схема уровней энергии тербиевого координационного соединения. HL – уровни лиганда, Tb(III) – уровни иона Tb^{3+} , S_1 – синглетный уровень, T_1 – триплетный уровень, ПЭ – передача энергии, ОПЭ – обратная передача энергии, ИКК – интеркомбинационная конверсия.

го уровня 5D_2 ионов Tb^{3+} . При этом длина волны возбуждающего излучения попадает в резонансную полосу поглощения, связанную с переходом $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$. Так как уровень 5D_4 является долгоживущим (~ 1 мс), реализуется формирование инверсной заселённости, в частности для перехода $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$. В результате наблюдается переход от режима спонтанной люминесценции к суперлюминесценции. При увеличении интенсивности накачки следует ожидать лазерной генерации для перехода $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$.

Работа по синтезу тербиевого органического соединения $\text{Tb}(\text{L})_3(\text{MeOH})_2$ выполнена при поддержке РФФИ, грант № 20-33-70208. Исследование фотофизических свойств координационного соединения тербия было проведено при поддержке Российского научного фонда (грант РНФ № 17-72-20088-П).

ЛИТЕРАТУРА

- [1] V. S. Gorelik, Applied Physics **49** (3), 33007 (2010). DOI: 10.1051/epjap/2010014.
- [2] P. Zhou, D. Zhou, L. Tao, et al., Light: Science & Applications **3**, 209 (2014). DOI: 10.1038/lsa.2014.90.

- [3] H. J. Kim, S. Kim, H. Jeon, et al., *Sensor Actuat B Chem.* **124**, 147 (2007). DOI:10.1016/j.snb.2006.12.024.
- [4] A. Pokhriyal, M. Lu, V. Chaudhery, et al., *Opt Express* **18**, 24793 (2010). DOI:10.1364/OE.18.024793.
- [5] В. С. Горелик, С. Н. Ивичева, Л. С. Лепнев и др., *Неорганические материалы* **51**(6), 583 (2015). DOI: 10.1134/S0020168515060060.
- [6] В. С. Горелик, С. Н. Ивичева, Л. С. Лепнев, А. О. Литвинова, *Неорганические материалы* **52**(8), 891 (2016). DOI: 10.1134/S0020168516080069.
- [7] И. В. Тайдаков, Р. И. Аветисов, Н. П. Дацкевич, *Координационная химия* **45**(12), 763 (2019). DOI: 10.1134/S1070328419120078.
- [8] В. С. Горелик, С. Н. Ивичева, Ю. Ф. Каргин, В. В. Филатов, *Неорганические материалы* **49**(7), 733 (2013). DOI: 10.1134/S0020168513060046.
- [9] С. Н. Ивичева, С. В. Куцев, Ю. Ф. Каргин, Н. А. Аладьев, *Неорганические материалы* **50**(3), 275 (2014). DOI: 10.1134/S0020168514030078.

Поступила в редакцию 5 сентября 2020 г.

После доработки 15 сентября 2020 г.

Принята к публикации 16 сентября 2020 г.