

УДК 535.37

ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ С ПЕРЕНОСОМ ЗАРЯДА ИТТЕРБИЙСОДЕРЖАЩИХ ПОЛУТОРНЫХ ОКСИДОВ

Д. Н. Красиков, Н. В. Герасимова, И. А. Каменских, В. В. Михайлин,
С. Н. Щербинин

(кафедра оптики и спектроскопии)

E-mail: nvg@opts.phys.msu.ru

Для активированных иттербием полуторных оксидов Lu_2O_3 –2% Yb, Y_2O_3 –3% Yb, Sc_2O_3 –0.7% Yb и Yb_2O_3 измерены спектры и кинетика люминесценции с переносом заряда (ЛПЗ) и спектры ИК-люминесценции в области температур 10–300 К при возбуждении УФ и ВУФ излучением, а также спектры возбуждения ЛПЗ в области энергий 4–25 эВ. Показано, что в спектрах ЛПЗ присутствуют две люминесцентные компоненты с разными временными и спектральными характеристиками, обусловленные ионами Yb^{3+} в двух кристаллографических положениях.

Введение

Полуторные оксиды, активированные иттербием, представляют интерес как лазерные кристаллы благодаря высокой теплопроводности, сильному штарковскому расщеплению $4f$ -уровней Yb^{3+} и низкой энергии фононов. Иттербий обладает эффективной ИК-люминесценцией, обусловленной внутриконтинуальными $4f$ – $4f$ -переходами, что позволяет использовать матрицы с иттербием в лазерах с полупроводниковой накачкой [1]. Эта люминесценция характеризуется временами порядка 1 мс.

В последнее время внимание исследователей привлекает другой тип люминесценции в кристаллах, активированных иттербием, — это так называемая люминесценция с переносом заряда (ЛПЗ). Впервые ЛПЗ редкоземельных ионов наблюдалась Наказавой в 1978 г. [2]. Исследования ЛПЗ иттербия были продолжены в работе [3]. ЛПЗ обусловлена разрешенными переходами из состояния с переносом заряда (СПЗ) на $^2F_{5/2}$ и $^2F_{7/2}$ уровни иона Yb^{3+} (рис. 1). СПЗ — это состояние, образованное при переходе дырки с ионов иттербия на лиганды (кислород). В большинстве редкоземельных элементов этот тип люминесценции не наблюдается из-за безызлучательной релаксации возбуждения с СПЗ на возбужденные уровни $4f$ - и $5d$ -конфигураций. Так, на рис. 1 схематически представлено расположение уровней иона Eu^{3+} в кристаллической матрице: вероятность безызлучательной релаксации энергии СПЗ на $5d$ -уровни существенно превышает вероятность ЛПЗ. Для большинства же иттербийсодержащих соединений СПЗ иттербия находится выше единственного возбужденного $4f$ -уровня (в $4f$ -оболочке иона Yb^{3+} не хватает только одного электрона до заполненной оболочки, поэтому для иттербия существует только один терм 2F , расщепленный спин-орбитальным взаимодействием на два уровня: основной $^2F_{7/2}$ и возбужденный $^2F_{5/2}$) и ниже $5d$ -уровней, поэтому ЛПЗ может наблюдаться [2].

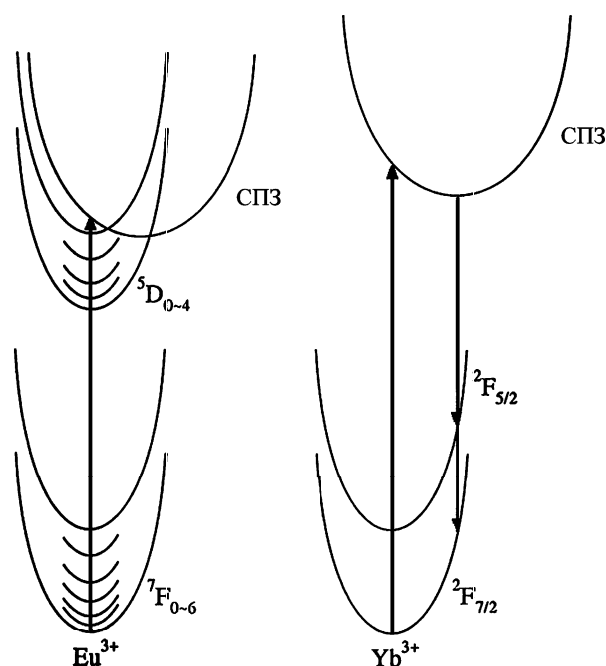


Рис. 1. Модель конфигурационных координат для Eu ($4f^6$) и Yb ($4f^{13}$) согласно [2]; СПЗ — состояние с переносом заряда

В работе [4] проведено систематическое исследование ЛПЗ Yb^{3+} в LiYF_4 , алюминатах, фосфатах, оксидах и оксисульфидах. Для исследованных систем ЛПЗ характеризуется широкими полосами, большим стоксовым сдвигом и временами жизни от нескольких наносекунд до десятков наносекунд. Было показано [5, 6], что данные соединения представляют интерес как сцинтилляторы.

Элементарная ячейка исследованных полуторных оксидов содержит 16 формульных единиц. Редкоземельные катионы занимают в кристаллической решетке два вида кристаллографических положений: 75% катионов занимают центры с симметрией окружения C_2 , 25% катионов занимают положения с более высокой симметрией окружения C_{3i} (S_6). При замещении катионов ионами примесей не было

обнаружено предпочтительного заполнения узлов первого или второго типа [1, 7–9].

При внедрении иттербия в кристаллическую решетку оксидов основной $^2F_{7/2}$ и возбужденный $^2F_{5/2}$ уровни ионов Yb^{3+} образуют наборы штарковских подуровней, при этом расщепление уровней различно для узлов C_2 и C_{3i} [10]. В работе [11] при селективном лазерном возбуждении были получены ИК-спектры Yb^{3+} в двух кристаллографических положениях.

Таким образом, ИК-люминесценция позволила получить спектроскопическое доказательство двух видов узлов, занимаемых иттербием в полукристаллических оксидах. Целью настоящей работы было исследование влияния двух положений Yb^{3+} на люминесценцию с переносом заряда в кристаллах Lu_2O_3-Yb , Y_2O_3-Yb , Sc_2O_3-Yb и Yb_2O_3 при УФ- и ВУФ-возбуждении.

Эксперимент

Монокристаллы $Lu_2O_3-2\%Yb$, $Y_2O_3-3\%Yb$, $Sc_2O_3-0.7\%Yb$ и Yb_2O_3 были выращены в Институте лазерной физики (Гамбургский университет) модифицированным методом Бриджмена [12]. Измерения спектров люминесценции в области 1.1–5 эВ, спектров возбуждения люминесценции в области энергий возбуждения 4–25 эВ, а также измерения кинетики флуоресценции проводились с использованием синхротронного излучения на установке SUPERLUMI на позитронном накопителе DORIS в DESY (Гамбург, Германия) [13]. Образцы помещались в гелиевый криостат проточного типа, позволяющий проводить измерения в области температур 7–300 К. Спектры люминесценции измерялись с помощью монохроматора SP-308 (ARC SpectraPro-300i), работающего в режиме монохроматора или спектрографа. В первом случае в качестве детектора использовался ФЭУ Hamamatsu Photonics R6358, во втором случае использовалась ПЗС матрица, охлаждаемая жидким азотом. Измерения проводились отдельно для быстрой люминесцентной компоненты во временном окне в несколько наносекунд, расположенном непосредственно после возбуждающего импульса синхротронного излучения, и для медленной люминесцентной компоненты во временном окне длительностью от десятков до сотен наносекунд, смещенном относительно возбуждающего импульса на десятки наносекунд.

Результаты и обсуждение

Спектры ЛПЗ (рис. 2, слева) представляют собой две широкие полосы в синей и УФ области спектра. Полоса, имеющая максимум около 2.5 эВ, соответствует переходу с СПЗ на возбужденный уровень $^2F_{5/2}$, вторая полоса с максимумом около 3.5 эВ имеет большую интенсивность и соответствует переходу с СПЗ на уровень $^2F_{7/2}$. Следует заметить,

что в случае Y_2O_3 и Sc_2O_3 полоса собственной люминесценции почти совпадает с коротковолновой полосой ЛПЗ [14]. В спектрах возбуждения ЛПЗ (рис. 2, справа) пики в области 5–6 эВ соответствуют поглощению с переносом заряда. Максимумы в области свыше 6 эВ соответствуют области фундаментального поглощения кристаллов. По интенсивности ЛПЗ $Lu_2O_3-2\%Yb$ в несколько раз превосходит ЛПЗ остальных образцов. Было замечено, что спектры ЛПЗ, измеренные с быстрыми временными воротами, сдвинуты в область меньших энергий по сравнению со спектрами, измеренными с медленными воротами. В спектрах возбуждения наблюдается сходная зависимость: быстрая люминесценция возбуждается при более низкой энергии, чем медленная люминесценция.

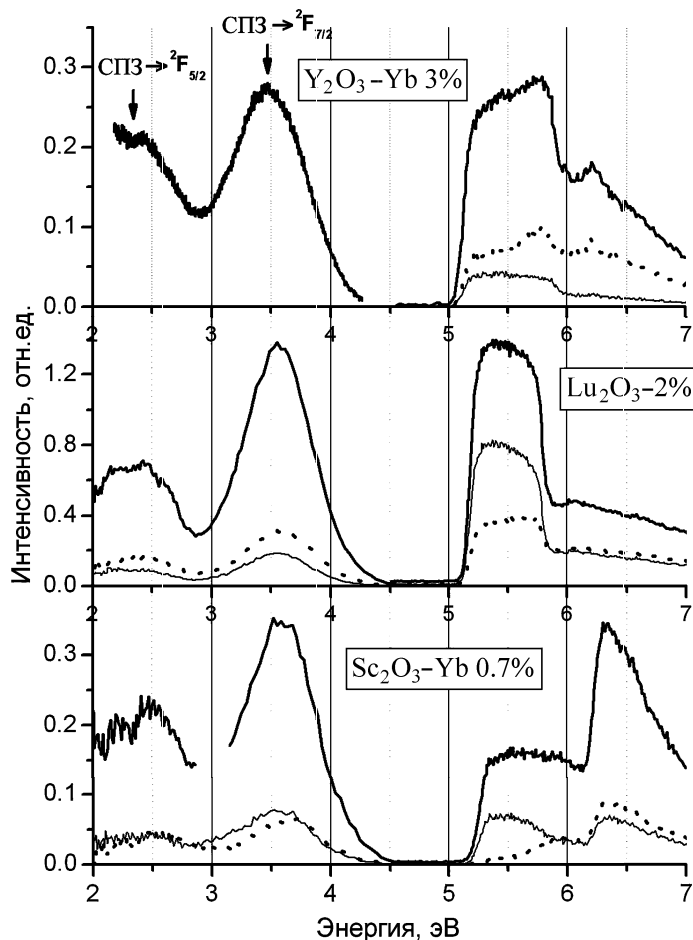


Рис. 2. Спектры ЛПЗ оксидов при возбуждении в полосе с переносом заряда (слева) и спектры возбуждения ЛПЗ (справа), измеренные с разными временными воротами при температуре 10 К. Жирными линиями обозначены интегральные по времени спектры, тонкими линиями обозначены спектры для быстрой люминесцентной компоненты, пунктиром обозначены спектры для медленной люминесцентной компоненты

Эти результаты могут быть объяснены наличием двух компонент ЛПЗ. Так как иттербий занимает два разных положения в кристаллической решетке, эти положения могут формировать два типа центров ЛПЗ с различными временными и спектральными характеристиками. Один из двух центров может

отвечать за быструю люминесцентную компоненту, сдвинутую в область низких энергий и эффективно возбуждаемую излучением с меньшей энергией; другой может отвечать за медленную компоненту, сдвинутую в область высоких энергий.

Экспериментальные спектры ЛПЗ оксидов были аппроксимированы суммой функций Гаусса, так что каждой полосе ЛПЗ соответствуют два гауссиана. Подобная аппроксимация дает хорошее согласие с экспериментом (рис. 3).

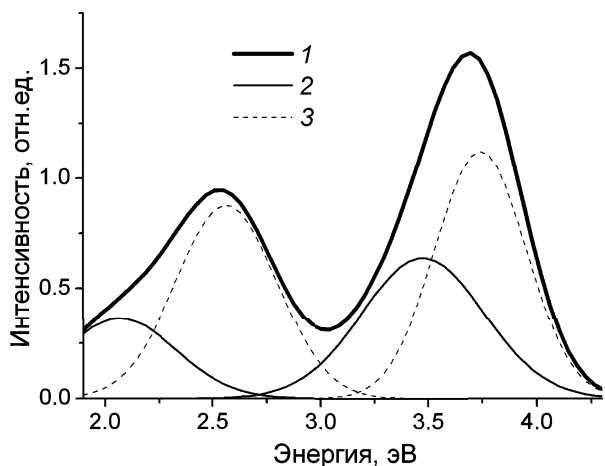


Рис. 3. Аппроксимация спектра ЛПЗ Lu_2O_3 ($T = 10$ K) гауссианами: 1 — сглаженный спектр ЛПЗ Lu_2O_3 , 2 — низкоэнергетическая компонента ЛПЗ, 3 — высокоэнергетическая компонента

Спектры ЛПЗ Lu_2O_3 -2% Yb измерены при разных температурах. Замечено, что при повышении температуры интегральная интенсивность ЛПЗ уменьшается, а максимумы полос сдвигаются в низкоэнергетическую область (рис. 4, а). Малое перекрытие полос излучения и поглощения, соответствующих ЛПЗ, а также сдвиг высокоэнергетического края обеих полос ЛПЗ с температурой не позволяют объяснить снижение интенсивности реабсорбцией излучения. Сдвиг полос ЛПЗ с температурой может быть объяснен разными температурами тушения двух центров. При этом температурное тушение ЛПЗ того из центров, который отвечает за высокоэнергетическую люминесцентную компоненту, начинается при более низких температурах. Для сравнения на рис. 4, б приведена температурная зависимость спектра ЛПЗ YAG-Yb. Ионы Yb в YAG занимают преимущественно один тип кристаллографических положений, и поведение высокоэнергетического края полосы ЛПЗ не имеет особенностей.

Были измерены кривые затухания ЛПЗ оксидов, активированных иттербием, и чистого оксида иттербия (рис. 5). Самой быстрой кинетикой с выраженной неэкспоненциальностью среди активированных оксидов характеризуется ЛПЗ Sc_2O_3 -0.7% Yb ($\tau \approx 20$ нс при 10 K). Следует отметить, что ион скандия, наименьший среди исследуемых катионов, его радиус существенно меньше, чем у иона иттербия. При встраивании Yb^{3+} в Sc_2O_3 возможны значительные искажения кристаллической решетки.

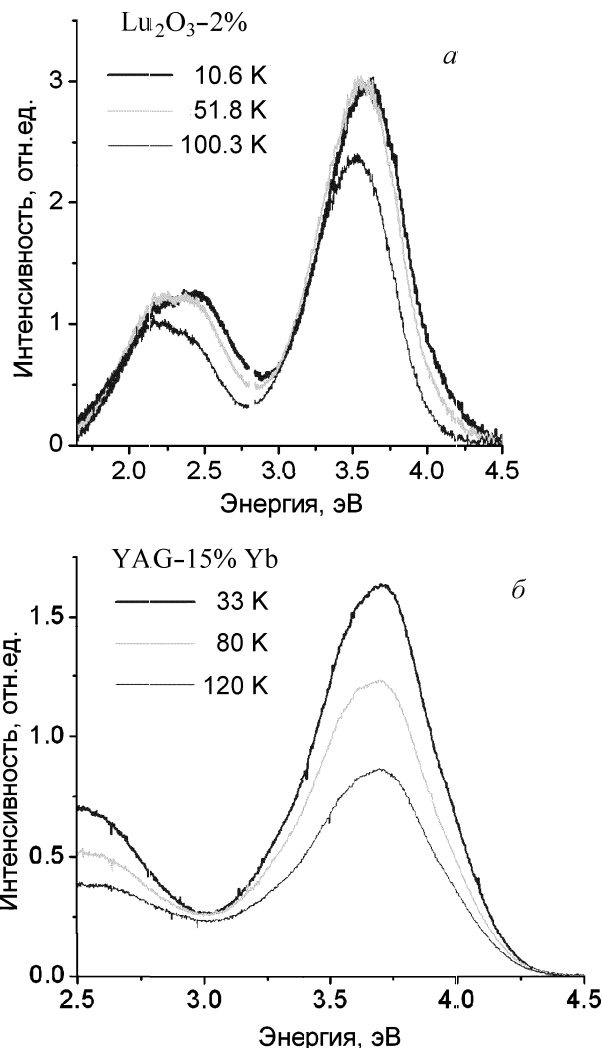


Рис. 4. Спектры ЛПЗ Lu_2O_3 -2% Yb (а) и YAG-15% Yb (б), измеренные при разных температурах

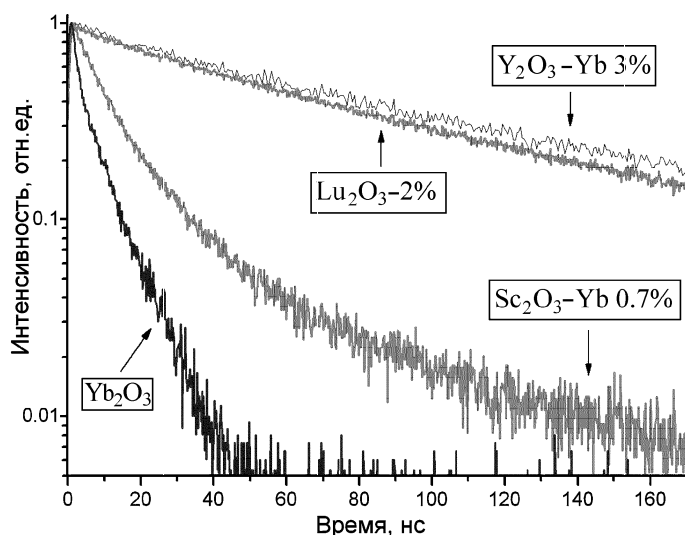


Рис. 5. Кривые затухания ЛПЗ полупрозрачных оксидов, измеренные при энергии возбуждения 5.64 эВ и температуре 10 K

Кривые затухания ЛПЗ оксидов лутетия и иттрия похожи, их времена затухания (около 100 нс при 10 K) почти на порядок выше, чем у оксида скан-

дия. ЛПЗ Yb_2O_3 затухает очень быстро вследствие концентрационного тушения. Для всех исследуемых кристаллов время затухания ЛПЗ увеличивалось при увеличении энергии возбуждающего излучения в области от 5 до 6 эВ из-за возрастания вклада медленной люминесцентной компоненты.

Все кривые затухания хорошо аппроксимируются суммой двух экспонент с различными константами затухания. Однако невозможно использовать одни и те же экспоненты для аппроксимации кривых затухания при разных энергиях возбуждения, просто изменяя их вклад. Вероятно, здесь имеют место процессы переноса энергии между центрами разных типов. Эти процессы влияют на времена затухания ЛПЗ и не позволяют разделить кинетику затухания ЛПЗ на кинетику затухания свечения центра C_2 и центра C_{3i} .

Спектры ИК-люминесценции полупроводниковых оксидов измерены при разных температурах при возбуждении в полосе с переносом заряда. При температуре свыше 70 К интегральная интенсивность ЛПЗ падает, а интегральная интенсивность ИК-люминесценции наоборот увеличивается. Это свидетельствует о том, что возрастает вероятность безызлучательной релаксации состояния с переносом заряда на уровни $^2F_{5/2}$ и последующим излучательным переходом на $^2F_{7/2}$.

При сравнении спектров возбуждения ЛПЗ и ИК-люминесценции $\text{Lu}_2\text{O}_3-2\% \text{Yb}$, измеренных при температуре 10 К, обнаружено их сходство в области от 5 до 6 эВ. Это позволяет предположить, что заселение $^2F_{5/2}$ уровня (уровня, с которого осуществляются переходы, соответствующие ИК-люминесценции) при возбуждении в данной энергетической области происходит посредством излучательных переходов с СПЗ на данный уровень. Тогда возбуждение на низкоэнергетическом краю полосы поглощения с переносом заряда должно привести в основном к ИК-люминесценции того вида центров, который ответственен за низкоэнергетическую компоненту ЛПЗ, возбуждение же на высокоэнергетическом краю — к ИК-люминесценции того вида центров, который ответственен за высокоэнергетическую компоненту ЛПЗ.

На рис. 6 показана зависимость спектров ИК-люминесценции $\text{Lu}_2\text{O}_3-2\% \text{Yb}$ от энергии возбуждения. Наиболее интенсивный пик около 1030 нм, а также пики около 1020 и 1024 нм соответствуют излучению люминесцентного центра с симметрией окружения C_2 . При увеличении энергии возбуждения интенсивность этих пиков уменьшается, однако растет интенсивность пика при 974 нм, соответствующего бесфонному переходу между нижним основным уровнем и нижним возбужденным уровнем Yb^{3+} в окружении с симметрией C_{3i} (заметим, что изменение интенсивности аналогичного бесфонного перехода центра с симметрией окружения C_2 при 976 нм на фоне пиков при 974 и 979 нм проследить

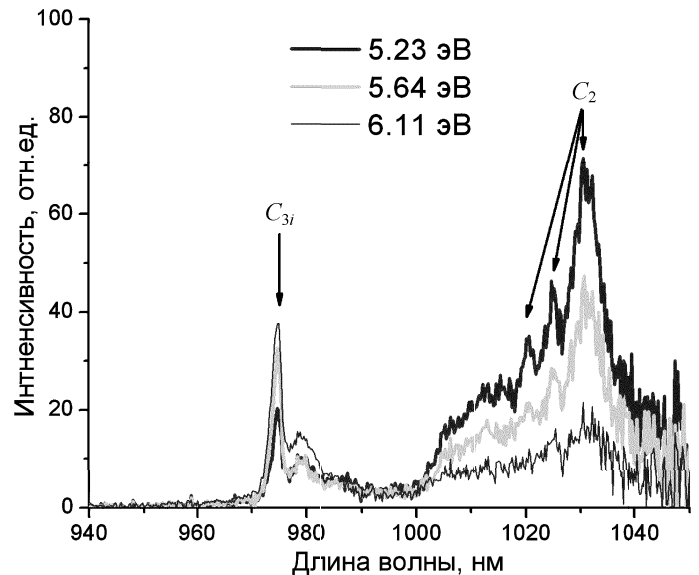


Рис. 6. Спектры ИК-люминесценции $\text{Lu}_2\text{O}_3-2\% \text{Yb}$ при разных энергиях возбуждения

трудно). Растет также интенсивность пика на длине волны 979 нм, происхождение которого невыяснено, оно может быть обусловлено влиянием неконтролируемой редкоземельной примеси. Таким образом, при увеличении энергии возбуждения вдоль полосы с переносом заряда интенсивность $f-f$ -люминесценции центров C_2 уменьшается, а интенсивность $f-f$ -люминесценции центров C_{3i} растет.

На основании этой зависимости, а также зависимости положения пиков ЛПЗ от энергии возбуждения и вида временных ворот, был сделан следующий вывод. Более быстрая компонента ЛПЗ, сдвинутая в область меньших энергий и возбуждаемая менее энергетическим излучением, соответствует излучению центров, образованных ионами Yb^{3+} в положении с симметрией C_2 . Соответственно, ЛПЗ центров, образованных ионами Yb^{3+} в положении с симметрией C_{3i} , более медленная и сдвинута в область высоких энергий.

Выводы

Измерены и проанализированы спектры ЛПЗ и ИК-люминесценции полупроводниковых оксидов с иттербием при возбуждении синхротронным излучением в полосу с переносом заряда, спектры возбуждения ЛПЗ, а также кривые затухания ЛПЗ. Времена затухания ЛПЗ $\text{Lu}_2\text{O}_3-2\% \text{Yb}$ и $\text{Y}_2\text{O}_3-3\% \text{Yb}$ составляют около 100 нс, они на порядок превышают время затухания ЛПЗ $\text{Sc}_2\text{O}_3-0.7\% \text{Yb}$. Кинетика ЛПЗ образцов зависит от энергии возбуждения.

Два различных люминесцентных центра, образованных ионами Yb^{3+} в кристаллографических положениях C_2 и C_{3i} и демонстрирующих разные спектры ИК-люминесценции, дают две компоненты ЛПЗ. Эти компоненты имеют разные временные и спектральные характеристики. Быстрая компонента ЛПЗ, сдвинутая в область низких энергий, соот-

ветствует излучению центров, образованных ионами Yb^{3+} в положении с симметрией окружения C_2 . ЛПЗ ионов Yb^{3+} в положении с симметрией окружения C_{3i} более медленная и сдвинута в область высоких энергий.

Авторы благодарны Д. де Сузе и К. Петерману за предоставленные образцы, а также Г. Циммереру за предоставленную установку для измерений и обсуждение результатов. Работа выполнена при финансовой поддержке Deutsche Forschungsgemeinschaft (N 436 RUS 113/437) и РФФИ (грант 03-02-17346).

Литература

1. Boulon G., Brenier A., Laversenne L. et al. // J. Alloys and Compounds. 2002. **341**. P. 2.
2. Nakazawa E. // Chem. Phys. Lett. 1978. **56**. P. 161.
3. Nakazawa E. // J. Lumin. 1979. **18-19**. P. 272.
4. Pieterse L. van, Heeroma M., Heer E. de, Meijerink A. // J. Lumin. 2000. **91**. P. 177.
5. Antonini P., Bressi G., Carugno G., Iannuzzi D. // Nucl. Instr. and Meth. 2001. **A460**. P. 469.
6. Nikl M., Solovieva N., Pejchal J. et al. // Appl. Phys. Lett. 2004. **84**. P. 882.
7. Zych E. // J. of Physics: Condensed Matter. 2002. **14**. P. 5637.
8. Antic-Fidancev E., Holsa J., Lastusaari M. // J. Alloys and Compounds. 2002. **341**. P. 82.
9. Yong-Nian Xu, Zhong-quan Gu, Ching W.Y. // Phys. Rev. 1997. **B56**. P. 14993.
10. Peters V. Growth and Spectroscopy of Ytterbium-Doped Sesquioxides. Hamburg, 2001.
11. Petermann K., Huber G., Fornasiero L. et al. // J. Lumin. 2000. **87-89**. P. 973.
12. Peters V., Bolz A., Petermann K., Huber G. // J. Crystal Growth. 2002. **237-239**. P. 879.
13. Zimmerer G. // Nucl. Inst. and Meth. 1991. **A308**. P. 178.
14. Lushchik A., Kirm M., Lushchik Ch. et al. // J. Lumin. 2000. **87-89**. P. 232.

Поступила в редакцию
21.10.04