

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

PHYSICAL CHARACTERISTICS AND THEIR STUDY

Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. 2017. Т. 20, № 1. С. 45—50.
DOI: 10.17073/1609-3577-2017-1-45-50

УДК 535.37:546.442

Синтез системы $\text{CaSnO}_3 : \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}, \text{Ho}^{3+}$ и исследование ее люминесцентных свойств при ИК-возбуждении

© 2017 г. У. А. Марьина[§], В. А. Воробьев, А. П. Марьин

ФГАОУ ВО «Северо-Кавказский федеральный университет»,
ул. Пушкина, д. 1, Ставрополь, 355009, Россия

Аннотация. Рассмотрен порядок твердофазного синтеза перовскитоподобной структуры станната кальция, активированного тремя ионами редкоземельных элементов $\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}, \text{Ho}^{3+}$. Установлено, что для формирования люминесцентной структуры $\text{CaSnO}_3 : \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}, \text{Ho}^{3+}$ необходимо соблюдение следующих условий синтеза: температура прокалики — 1250 °С, длительность — не менее 18 ч. Исследованы люминесцентные свойства образцов при возбуждении полупроводниковым лазерным диодом с длиной волны 960 нм. На спектрах люминесценции зафиксированы полосы излучения в видимой и ИК-областях спектра. Установлено, что ионы Yb^{3+} преимущественно выступают в роли сенсбилизаторов и способны передавать часть поглощенной энергии ионам Er^{3+} и Ho^{3+} , вызывая усиление люминесценции в соответствующих им полосах. Ионы Er^{3+} также передают часть поглощенной энергии ионам Ho^{3+} , в результате чего наблюдается усиление интенсивности ИК-люминесценции в полосах 1194 и 1950 нм. Приведена схема возможных энергетических переходов в системе $\text{CaSnO}_3 : \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}, \text{Ho}^{3+}$ при возбуждении лазером с длиной волны 960 нм. Подробно описан механизм передачи энергии между ионами $\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}, \text{Ho}^{3+}$. Изучена зависимость интенсивности люминесценции исследуемого люминофора в области 994, 1194, 1550, 1950 нм от концентрации ионов Ho^{3+} . Максимум интенсивности для полос излучения 1194 и 1950 нм наблюдается при концентрации ионов Ho^{3+} 0,007 ат. долей. Предложено использовать люминесцентную структуру $\text{CaSnO}_3 : \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}, \text{Ho}^{3+}$ в качестве источников излучения, способных преобразовывать ИК-излучение из области 960 нм в ИК-излучение с длиной волны ~2000 нм.

Ключевые слова: люминесценция, инфракрасные люминофоры, твердофазный синтез, редкоземельные элементы

Введение

Соединения на основе CaSnO_3 , принадлежащие к классу перовскитоподобных станнатов типа MSnO_3 , становятся все более востребованными благодаря разнообразию их электромагнитных свойств. В настоящее время они находят применение в многочисленных областях электронной техники как материалы для изготовления катодов, термостабильных конденсаторов, фотокатализаторов, датчиков газа, влажности и т. д. [1, 2]. Люминесцентные свойства станнатов щелочноземельных металлов изучены мало. Большая часть работ посвя-

щена исследованию соединений на основе станната кальция, излучающих в видимой области спектра [3—6]. Лишь несколько работ посвящены изучению ИК-люминесценции соединений на основе станната кальция в области 900—1600 нм [7, 8]. Информации о люминесцентных свойствах перовскитоподобных станнатов в области 1700—2000 нм на момент выполнения настоящей работы авторами не обнаружено. Поэтому исследование люминесцентных свойств соединений на основе CaSnO_3 в этой области спектра является актуальной научной задачей. Проведенные ранее исследования одноактиваторных люминесцентных структур $\text{CaSnO}_3 : \text{Yb}^{3+}$, $\text{CaSnO}_3 : \text{Er}^{3+}$, $\text{CaSnO}_3 : \text{Ho}^{3+}$, а также двухактиваторных люминесцентных структур $\text{CaSnO}_3 : \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ и $\text{CaSnO}_3 : \text{Yb}^{3+}, \text{Ho}^{3+}$, показало наличие передачи энергии от ионов Yb^{3+} к ионам Er^{3+} и Ho^{3+} . Благодаря этому увеличивается интенсивность люминесценции в полосах с длиной волны 1550 и 1950 нм соот-

Марьина Ульяна Андреевна — аспирант, e-mail: ulyana-ne@mail.ru; **Воробьев Виктор Андреевич** — доктор техн. наук, старший научный сотрудник, профессор, e-mail: lum@mail.ru; **Марьин Александр Петрович** — аспирант, e-mail: kosmostech@yandex.ru

[§] Автор для переписки

ветственно. Ниже рассмотрены механизмы преобразования энергии в комбинации Yb^{3+} — Er^{3+} — Ho^{3+} и возможности усиления ИК-люминесценции в области 1950 нм за счет передачи ионам Ho^{3+} энергии от ионов Yb^{3+} и Er^{3+} . Для решения этой задачи были синтезированы серии опытных образцов с общей формулой $(\text{Ca}_{1-x-y-z}\text{Yb}_x\text{Er}_y\text{Ho}_z)\text{SnO}_3$ и исследованы их люминесцентные свойства.

Образцы и методы исследования

На первом этапе опробовали различные режимы твердофазного синтеза и подбирали наиболее оптимальные температурно–временные параметры прокалики чистого состава CaSnO_3 . В качестве исходных компонентов использовали карбонат кальция CaCO_3 и гидроксид олова $\text{Sn}(\text{OH})_2$, которые смешивали в сухом виде в стехиометрическом соотношении 1 : 1. После тщательного размола шихту просеивали через сито № 100, засыпали в алундовые тигли, которые помещали в высокотемпературную печь для термообработки. Исследования показали, что для формирования чистой фазы CaSnO_3 необходимо осуществлять прокалику образцов в окислительной атмосфере печи при температуре 1250 °С в течение 18 ч [9].

На втором этапе получали образцы станната кальция, активированные ионами редкоземельных элементов (**РЗЭ**). Состав шихты рассчитывали по формуле $(\text{Ca}_{1-x-y-z}\text{Yb}_x\text{Er}_y\text{Ho}_z)\text{SnO}_3$. Индексы « x », « y », « z » в формуле соответствуют содержанию каждого элемента в составе люминофора в атомных долях. Поскольку люминесцентные свойства исследуемых структур чувствительны к наличию примесей, для синтеза системы $\text{CaSnO}_3 : \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}, \text{Ho}^{3+}$ использовали особо чистые оксиды РЗЭ Yb_2O_3 , Er_2O_3 , Ho_2O_3 ,

которые добавляли в шихту в виде растворов нитратов. Концентрация ионов Yb^{3+} в образцах была постоянной и составляла 0,05 ат. долей. Согласно данным проведенных ранее исследований [10], именно эта концентрация обеспечивает максимальную интенсивность люминесценции в полосе 996 нм в системе $(\text{Ca}_{0,95}\text{Yb}_{0,05})\text{SnO}_3$ при возбуждении излучением с длиной волны 960 нм. Концентрация ионов Er^{3+} составляла 0,02 ат. долей и также не изменялась. Такое значение обеспечивает максимальную интенсивность люминесценции в полосе 1550 нм в системе $(\text{Ca}_{0,93}\text{Yb}_{0,05}\text{Er}_{0,02})\text{SnO}_3$ при оптическом возбуждении лазером с длиной волны 960 нм [11]. Концентрация ионов Ho^{3+} изменялась от 0,00005 до 0,1 ат. долей. Карбонат кальция и растворы нитратов РЗЭ смешивали в жидком виде, после чего помещали образцы в сушильный шкаф и высушивали в течение 2 ч. После этого в шихту добавляли гидроксид олова и плавни, смесь тщательно размельчали и просеивали. Далее шихту засыпали в алундовые тигли и калили при температуре 1250 °С в течение 18 ч. Плавни SnCl_2 (3 % (масс.)), Li_2CO_3 (1 % (масс.)) и Na_2CO_3 (1 % (масс.)) вводили в шихту люминофора для снижения температуры плавления и увеличения скорости диффузии компонентов раствора. Кроме того, ионы щелочных металлов Li^+ и Na^+ выполняют также роль компенсирующих примесей. Они частично компенсируют зарядовое несоответствие, возникшее при замещении ионов Ca^{2+} в узлах кристаллической решетки CaSnO_3 на ионы Yb^{3+} , Er^{3+} , Ho^{3+} [5, 12, 13].

Расчетно–фазовый анализ состава синтезированных образцов проводили на рентгеновском дифрактометре «ДИФРЕЙ 401» ($\text{CuK}\alpha$ -излучение, Ni-фильтр). Параметры элементарных ячеек рассчитывали с использованием программы Diffrac. Гранулометрический состав полученных порошков исследовали с помощью лазерного анализатора размеров частиц «Микросайзер–201А». Спектры люминесценции и возбуждения в диапазоне 400—2100 нм снимали с использованием монохроматора МДР–41, ФЭУ–62, ФЭУ–100, импульсного лазерного полупроводникового диода с длиной волны 960 нм.

Результаты и их обсуждение

Станнат кальция CaSnO_3 имеет перовскитоподобную кристаллическую структуру с орторомбической сингонией и пространственной группой $Pbnm$. Легирование станната кальция ионами РЗЭ, при котором ионы Yb^{3+} , Er^{3+} , Ho^{3+} занимают места ионов щелочноземельного металла Ca^{2+} , не вызывает изменений в симметрии кристаллической решетки [14—16]. На рис. 1 приведены результаты рентгенофазового анализа образцов чистого станната кальция, синтезированного при постоянной температуре и различной длительности прокалики, а также станната кальция, активированного ионами РЗЭ.

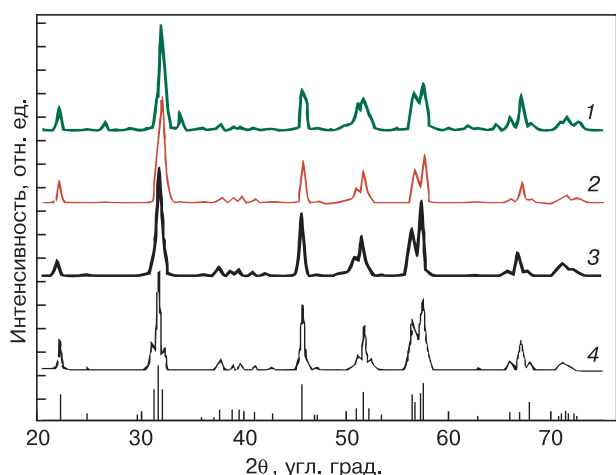


Рис. 1. Дифрактограммы образцов CaSnO_3 , синтезированных при длительности прокалики 1 (1), 10 (2), 18 (3) ч, а также образца $\text{CaSnO}_3 : \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}, \text{Ho}^{3+}$, синтезированного в течение 18 ч (4). Температура синтеза для всех образцов составляла 1250 °С

Fig. 1. X-ray diffraction patterns of CaSnO_3 specimens synthesized with calcinations time (1) 1, (2) 10, and (3) 18 h and $\text{CaSnO}_3 : \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}, \text{Ho}^{3+}$ specimen synthesized for (4) 18. The synthesis temperature for all the specimens was 1250 °С

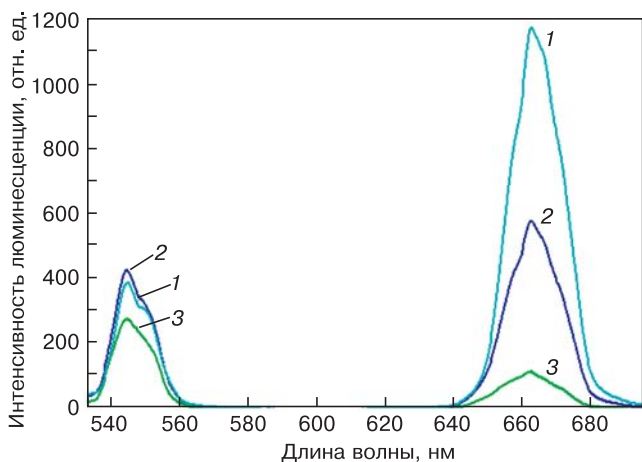


Рис. 2. Спектры люминесценции образцов $(\text{Ca}_{0.93-x}\text{Yb}_{0.05}\text{Er}_{0.02}\text{Ho}_2)\text{SnO}_3$ ($z = 0,00005; 0,0005; 0,007$) в видимом диапазоне при возбуждении лазером с длиной волны 960 нм: 1 — $z = 0,00005$ ат. долей; 2 — 0,0005; 3 — 0,007

Fig. 2. Visible Range Luminescence spectra of $(\text{Ca}_{0.93-x}\text{Yb}_{0.05}\text{Er}_{0.02}\text{Ho}_2)\text{SnO}_3$ specimens ($z = 0,00005; 0,0005; 0,007$) for 960 nm laser excitation: (1) $z = 0.00005$ at.fr.; (2) 0.0005; (3) 0.007

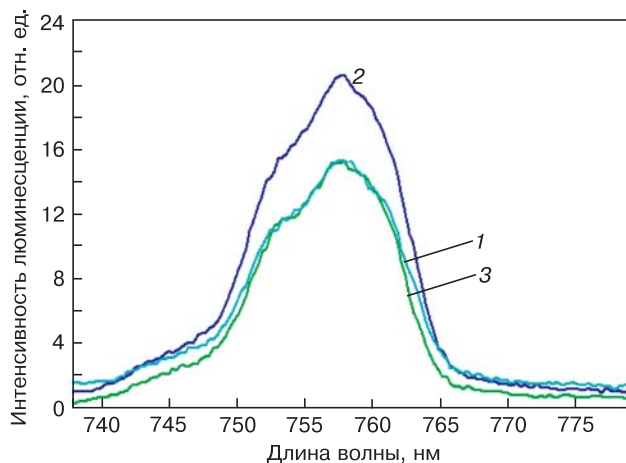


Рис. 3. Спектры люминесценции образцов $(\text{Ca}_{0.93-x}\text{Yb}_{0.05}\text{Er}_{0.02}\text{Ho}_2)\text{SnO}_3$ в диапазоне 740–775 нм при возбуждении лазером с длиной волны 960 нм: 1 — $z = 0,00005$ ат. долей; 2 — 0,0005; 3 — 0,007

Fig. 3. 740–775 nm range luminescence spectra of $(\text{Ca}_{0.93-x}\text{Yb}_{0.05}\text{Er}_{0.02}\text{Ho}_2)\text{SnO}_3$ specimens for 960 nm laser excitation: (1) $z = 0.00005$ at.fr.; (2) 0.0005; (3) 0.007

Положение и интенсивность дифракционных пиков соответствуют фазе CaSnO_3 . Острые дифракционные пики указывают на высокую кристалличность образцов. По данным гранулометрического анализа, средний размер частиц для структуры $(\text{Ca}_{0.93-x}\text{Yb}_{0.05}\text{Er}_{0.02}\text{Ho}_{0.007})\text{SnO}_3$ составил 30,5 мкм.

При возбуждении структуры $(\text{Ca}_{0.93-x}\text{Yb}_{0.05}\text{Er}_{0.02}\text{Ho}_2)\text{SnO}_3$ излучением с длиной волны 960 нм в видимой области спектра наблюдается антистоксовая люминесценция в полосах 540–560 нм и 640–690 нм (рис. 2).

В полосе 540–560 нм не прослеживается четкой зависимости интенсивности люминесценции от концентрации ионов гольмия, поскольку спектр излучения в этой области представляет собой наложение люминесцентных полос нескольких акти-

ваторов. Пик с длиной волны 545 нм при концентрации ионов Ho^{3+} 0,007 ат. долей обусловлен переходом $^5\text{F}_4 \rightarrow ^5\text{I}_8$ в ионе гольмия. Два других пика в этой полосе с концентрацией ионов гольмия 0,0005 и 0,00005 имеют два максимума 545 и 550 нм и связаны с переходами $^5\text{F}_4 \rightarrow ^5\text{I}_8$ в ионах гольмия и $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ в ионах эрбия. В полосе 640–690 нм с увеличением концентрации ионов Ho^{3+} в составе люминофора интенсивность люминесценции падает. Люминесцентные пики в этой области вызваны переходом $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ в ионах Er^{3+} . Подобную антистоксовую люминесценцию в видимой области спектра наблюдали авторы работ [8, 13].

Слабая люминесценция зафиксирована в ближней ИК-области спектра ~740–770 нм. Люминесценция в этой области объясняется переходами $^5\text{I}_4 \rightarrow ^5\text{I}_8$ в ионах Ho^{3+} (рис. 3).

С увеличением концентрации ионов Ho^{3+} до значения 0,0005 ат. долей интенсивность люминесценции в этой полосе увеличивается, далее наблюдается спад, вызванный концентрационным тушением люминесценции.

При воздействии на вещество возбуждающего излучения с длиной волны 960 нм зарегистрированы также полосы ИК-люминесценции с максимумами ~996, 1194, 1550 и 1950 нм (рис. 4).

Излучение в этих полосах соответствует следующим переходам:

- полоса 996 нм — переходу $^2\text{F}_{5/2} \rightarrow ^2\text{F}_{7/2}$ в ионе Yb^{3+} ;
- полоса 1194 нм — переходу $^5\text{I}_6 \rightarrow ^5\text{I}_8$ в ионе Ho^{3+} ;
- полоса 1550 нм — переходу $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ в ионе Er^{3+} ;
- полоса 1950 нм — переходу $^5\text{I}_7 \rightarrow ^5\text{I}_8$ в ионе Ho^{3+} .

Из рис. 3 видно, что с ростом концентрации ионов Ho^{3+} в матрице люминофора интенсивность

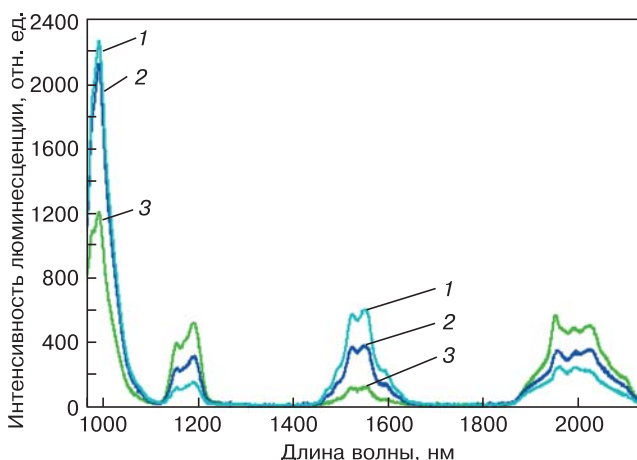


Рис. 4. Спектры люминесценции образцов $(\text{Ca}_{0.93-x}\text{Yb}_{0.05}\text{Er}_{0.02}\text{Ho}_2)\text{SnO}_3$ в диапазоне 1000–2150 нм при возбуждении лазером с длиной волны 960 нм: 1 — $z = 0,00005$ ат. долей; 2 — 0,0005; 3 — 0,007

Fig. 4. 1000–2150 nm range luminescence spectra of $(\text{Ca}_{0.93-x}\text{Yb}_{0.05}\text{Er}_{0.02}\text{Ho}_2)\text{SnO}_3$ specimens for 960 nm laser excitation: (1) $z = 0.00005$ at.fr.; (2) 0.0005; (3) 0.007

люминесценции в полосах, соответствующих ионам Ho^{3+} , растет. В то же время в полосах, соответствующих ионам Yb^{3+} и Er^{3+} , наблюдается обратная зависимость. Ранее авторами было установлено, что при возбуждении лазерами с длиной волны 811–960 нм образцов со структурой $(\text{Ca}_{1-x}\text{Ho}_x)\text{SnO}_3$ люминесценция отсутствует, а в системах $(\text{Ca}_{1-x-y}\text{Yb}_x\text{Ho}_y)\text{SnO}_3$ и $(\text{Ca}_{1-x-y}\text{Er}_x\text{Ho}_y)\text{SnO}_3$ наблюдается люминесценция в полосах (Yb^{3+} , Ho^{3+}) и (Er^{3+} , Ho^{3+}) соответственно [10, 11]. Исходя из этого был сделан вывод, что в указанных двухактиваторных системах возбуждение происходит через ионы $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$, которые в данном случае выступают в роли центров возбуждения. Часть энергии передается с возбужденных энергетических уровней ионов $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ на уровни ионов Ho^{3+} , с последующими оптическими переходами в ионах Ho^{3+} . Слабая интенсивность люминесценции образцов $(\text{Ca}_{1-x-y}\text{Er}_x\text{Ho}_y)\text{SnO}_3$ по сравнению с образцами $(\text{Ca}_{1-x-y}\text{Yb}_x\text{Ho}_y)\text{SnO}_3$ указывает на то, что при ИК-возбуждении ионы Yb^{3+} более эффективно ведут себя в роли сенсibilизаторов, чем ионы Er^{3+} .

Перераспределение в интенсивности люминесцентных пиков (см. рис. 4) также указывает на существование в люминесцентной системе $(\text{Ca}_{0,93-x}\text{Yb}_{0,05}\text{Er}_{0,02}\text{Ho}_2)\text{SnO}_3$ энергетической передачи от ионов Yb^{3+} и Er^{3+} к Ho^{3+} . Механизм преобразования энергии в системе $(\text{Ca}_{1-x-y-z}\text{Yb}_x\text{Er}_y\text{Ho}_z)\text{SnO}_3$ с тремя активаторами можно описать следующим образом.

1. При возбуждении люминесцентной системы источником излучения с длиной волны 960 нм электроны основных уровней в ионах Yb^{3+} ($^2\text{F}_{7/2}$) и Er^{3+} ($^4\text{I}_{15/2}$) приобретают энергию, достаточную для перехода в возбужденные состояния $^2\text{F}_{5/2}$ и $^4\text{I}_{11/2}$ соответственно.

2. В ионах Yb^{3+} поглощенная энергия расходуется: на энергию фононов, излучательный переход $^2\text{F}_{5/2} \rightarrow ^2\text{F}_{7/2}$, передачу энергии от возбужденного состояния $^2\text{F}_{5/2}$ ионов Yb^{3+} на верхние энергетические

уровни ионов Ho^{3+} и Er^{3+} (кооперативная сенсibilизация), резонансное взаимодействие между ионами Yb^{3+} ($^2\text{F}_{5/2}$), Ho^{3+} ($^5\text{I}_6$) и Er^{3+} ($^4\text{I}_{11/2}$).

3. В ионной паре $\text{Yb}^{3+}-\text{Ho}^{3+}$ происходят следующие процессы преобразования энергии: заброс электронов с возбужденного уровня $^2\text{F}_{5/2}$ ионов Yb^{3+} на возбужденные уровни $^3\text{K}_8$, $^5\text{F}_2$, $^5\text{F}_3$, $^5\text{S}_2$, $^5\text{F}_4$ ионов Ho^{3+} с последующей антистоксовой люминесценцией; резонансная передача энергии от возбужденного $^2\text{F}_{5/2}$ уровня Yb^{3+} к возбужденному уровню $^5\text{I}_6$ ионов Ho^{3+} с возникновением стоксовой ИК-люминесценции.

4. В ионной паре $\text{Yb}^{3+}-\text{Er}^{3+}$ происходят следующие процессы преобразования энергии: заброс электронов с возбужденного уровня $^2\text{F}_{5/2}$ ионов Yb^{3+} на возбужденный уровень $^4\text{F}_{7/2}$ ионов Er^{3+} с последующей антистоксовой люминесценцией; резонансная передача энергии от возбужденного $^2\text{F}_{5/2}$ уровня Yb^{3+} к возбужденному уровню $^4\text{I}_{11/2}$ ионов Er^{3+} с возникновением стоксовой ИК-люминесценции в полосе 1550 нм.

5. В ионной паре $\text{Er}^{3+}-\text{Ho}^{3+}$ происходят следующие процессы преобразования энергии: резонансная передача энергии от возбужденного уровня $^4\text{I}_{11/2}$ ионов Er^{3+} к возбужденному уровню $^5\text{I}_6$ ионов Ho^{3+} с возникновением стоксовой ИК-люминесценции.

Схема всех перечисленных выше энергетических переходов в видимой и ИК-областях представлена на рис. 5. Для ее построения использовали значения энергий электронных состояний ионов Yb^{3+} , Er^{3+} , Ho^{3+} , полученные авторами работ [8, 17].

Для уточнения зависимости интенсивности люминесценции в полосах 994, 1194, 1550 и 1950 нм от концентрации ионов Ho^{3+} была дополнительно синтезирована серия экспериментальных образцов со значениями $z = 0,001, 0,007, 0,01, 0,05, 0,1$ ат. долей (рис. 6).

При низких концентрациях Ho^{3+} интенсивность люминесценции в полосах, соответствующих ионам иттербия (994 нм) и эрбия (1550 нм), имеет максимальные значения. Далее с увеличением концентрации гольмия она постепенно снижается. В полосах с длиной волны 1194 и 1950 нм, соответствующих излучательным переходам в ионах гольмия, наоборот, наблюдается рост интенсивности люминесценции. При значении $z = 0,007$ ат. долей она достигает максимума. Дальнейшее увеличение концентрации ионов гольмия в кристаллической решетке основы люминофора приводит к усилению процессов концентрационного тушения люминесценции.

Для оценки эффективности излучения системы $(\text{Ca}_{0,93-x}\text{Yb}_{0,05}\text{Er}_{0,02}\text{Ho}_2)\text{SnO}_3$ в полосе ~2000 нм при измерении спектров люминесценции образцов этой серии в качестве опорного образца использовали наилучший двухактиваторный состав $(\text{Ca}_{0,943}\text{Yb}_{0,05}\text{Ho}_{0,007})\text{SnO}_3$. Исследования показали, что при кон-

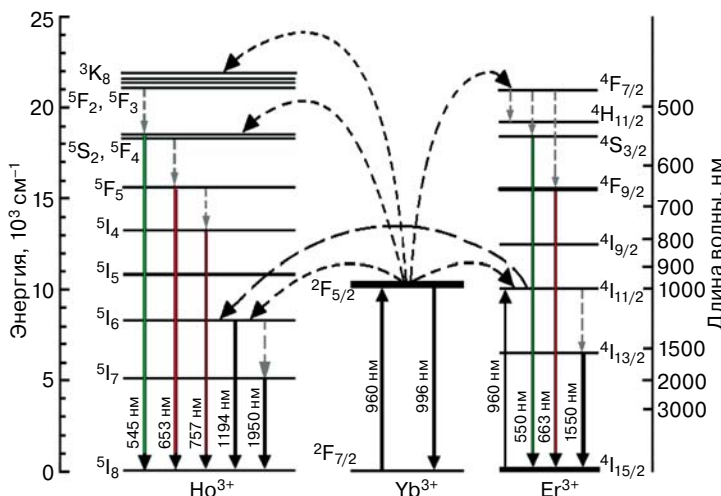


Рис. 5. Схематическая диаграмма механизма передачи энергии между ионами Yb^{3+} , Er^{3+} и Ho^{3+} в системе $(\text{Ca}_{1-x-y-z}\text{Yb}_x\text{Er}_y\text{Ho}_2)\text{SnO}_3$

Fig. 5. Schematic of energy transfer between Yb^{3+} , Er^{3+} and Ho^{3+} ions in the $(\text{Ca}_{1-x-y-z}\text{Yb}_x\text{Er}_y\text{Ho}_2)\text{SnO}_3$ system

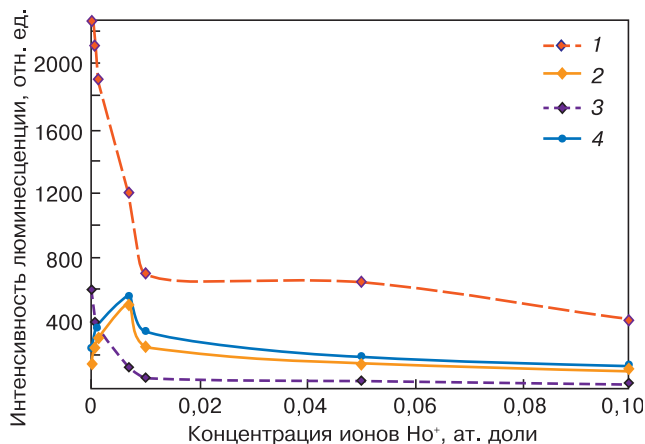


Рис. 6. Зависимости интенсивности люминесценции $(Ca_{0,93-x}Yb_{0,05}Er_{0,02}Ho_x)SnO_3$ от концентрации Ho^{3+} для полос 994 (1), 1194 (2), 1550 (3) и 1950 (4) нм

Fig. 6. $(Ca_{0,93-x}Yb_{0,05}Er_{0,02}Ho_x)SnO_3$ luminescence intensity as a function of Ho^{3+} concentration for (1) 994, (2) 1194, (3) 1550 and (4) 1950 nm bands

центрации ионов Ho^{3+} 0,007 ат. долей трехактиваторный состав $(Ca_{0,923}Yb_{0,05}Er_{0,02}Ho_{0,007})SnO_3$ обладает большей интенсивностью люминесценции, чем опорный образец $(Ca_{0,943}Yb_{0,05}Ho_{0,007})SnO_3$. Если принять интенсивность опорного образца $(Ca_{0,943}Yb_{0,05}Ho_{0,007})SnO_3$ в полосе 1950 нм за 100 %, то интенсивность образца с тремя активаторами $(Ca_{0,923}Yb_{0,05}Er_{0,02}Ho_{0,007})SnO_3$ в этой полосе на 25 % выше. Таким образом, экспериментальные данные подтверждают наличие процесса передачи энергии от ионов эрбия к ионам гольмия в системе $(Ca_{1-x-y-z}Yb_xEr_yHo_z)SnO_3$. Благодаря этому наблюдается усиление люминесценции ионов гольмия в полосе ~2000 нм.

Способность люминесцентной системы $CaSnO_3 : Yb^{3+}, Er^{3+}, Ho^{3+}$ преобразовывать излучение из ближней ИК-области (960 нм) в излучение с большей длиной волны (~2000 нм) можно использовать при создании различных фотопреобразователей, защитных меток и маркеров, источников ИК-излучения. Источники излучения с длиной волны более 1500 нм активно используются для передачи информации по волоконно-оптическим линиям связи [19], все чаще они находят применение в офтальмологии [20], локации, обработке материалов, поскольку этот диапазон излучения безопасен для глаз.

Заключение

Установлен механизм взаимодействия ионов РЗЭ Yb^{3+} , Er^{3+} , Ho^{3+} в кристаллической решетке станната кальция. Экспериментально доказана возможность усиления ИК-люминесценции в области 1950 нм за счет передачи энергии от ионов Yb^{3+} и Er^{3+} к ионам Ho^{3+} . Обнаружено, что на механизм энергопередачи и вероятность излучательных переходов большое влияние оказывают концентрации ионов Ho^{3+} в люминесцентном составе. Максимальная ин-

тенсивность люминесценции в полосе 1950 нм соответствует концентрации ионов Ho^{3+} 0,007 ат. долей.

Библиографический список

1. Гаврилова Л. Я. Методы синтеза и исследование перспективных материалов. – Ек.: УрГУ им. А. М. Горького, 2008. – 74 с.
2. Li H., Castelli I. E., Thygesen Kr. S., Jacobsen K. W. Strain sensitivity of band gaps of Sn-containing semiconductors // Phys. Rev. B. – 2015. – V. 91, iss. 4. – P. 045204 (1–6). DOI: 10.1103/PhysRevB.91.045204
3. Bingfu Lei, Bin Li, Haoran Zhang, Wenlian Li. Preparation and luminescence properties of $CaSnO_3:Sm^{3+}$ phosphor emitting in the reddish orange region // Optical Materials. – 2007. – V. 29, iss. 11. – P. 1491–1494. DOI: 10.1016/j.optmat.2006.07.011
4. Zhengwei Liu, Yingliang Liu. Synthesis and luminescent properties of a new green afterglow phosphor $CaSnO_3 : Tb$ // Mater. Chem. Phys. – 2005. – V. 93, iss. 1. – P. 129–132. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2005.02.032
5. Zuoqiu Liang, Jinsu Zhang, Jiashi Sun, Xiangping Li, Lihong Cheng, Haiyang Zhong, Shaobo Fu, Yue Tian, Baojiu Chen. Enhancement of green long lasting phosphorescence in $CaSnO_3 : Tb^{3+}$ by addition of alkali ions // Physica B: Condensed Matter. – 2013. – V. 412. – P. 36–40. DOI: 10.1016/j.physb.2012.12.013
6. Jinsu Zhang, Baojiu Chen, Zuoqiu Liang, Xiangping Li, Jiashi Sun, Lihong Cheng, Haiyang Zhong. Optical transition and thermal quenching mechanism in $CaSnO_3 : Eu^{3+}$ phosphors // J. Alloys and Comp. – 2014. – V. 612. – P. 204–209. DOI: 10.1016/j.jallcom.2014.05.188
7. Orsi Gordo V., Tuncer Arslanli Y., Canimoglu A., Ayvacikli M., Galvão Gobato Y., Henini M., Can N. Visible to infrared low temperature luminescence of Er^{3+} , Nd^{3+} and Sm^{3+} in $CaSnO_3$ phosphors // Appl. Radiation and Isotopes. – 2015. – V. 99. – P. 69–76. DOI: 10.1016/j.apradiso.2015.02.019
8. Pang X. L., Jia C. H., Li G. Q., Zhang W. F. Bright white up-conversion luminescence from $Er^{3+}-Tm^{3+}-Yb^{3+}$ doped $CaSnO_3$ powders // Optical Mat. – 2011. – V. 34, iss. 1. – P. 234–238. DOI: 10.1016/j.optmat.2011.08.019
9. Марьина У. А., Воробьев В. А. Особенности синтеза перовскитоподобных структур типа MnO_3 ($M = Ba, Sr, Ca$) и исследование их люминесцентных свойств // Вестник СКФУ. – 2016. – № 1(52). – С. 7–13.
10. Марьина У. А., Воробьев В. А. Исследование люминесцентных свойств станната кальция $CaSnO_3$, активированного ионами редкоземельных металлов. // Вестник СКФУ. – 2016. – № 4(55). – С. 36–41.
11. Марьина У. А., Марьин А. П., Воробьев В. А. Синтез и исследование люминесцентных свойств $CaSnO_3 : Yb^{3+}, RE^{3+}$ ($RE = Er, Ho, Tm$) // Вестник СКФУ. – 2017. – № 2(59). – С. 21–26.
12. Марьина У. А., Воробьев В. А., Марьин А. П. Влияние концентрации примеси Yb и типа плавя на люминесцентные свойства $CaSnO_3 : Yb$ // Научные исследования и разработки молодых ученых: материалы XIV междунар. молодежной научно-практ. конф. – Новосибирск: Изд-во ЦРНС, 2016.
13. Tao Pang, Wenhui Lu, Wujian Shen. Chromaticity modulation of upconversion luminescence in $CaSnO_3 : Yb^{3+}, Er^{3+}, Li^{+}$ phosphors through Yb^{3+} concentration, pumping power and temperature // Physica B: Condensed Matter. – 2016. – V. 502. – P. 11–15. DOI: 10.1016/j.physb.2016.08.036
14. Castelli I. E., Olsen T., Datta S., Landis D. D., Dahl S., Thygesen Kr. S., Jacobsen K. W. Computational screening of perovskite metal oxides for optimal solar light capture // Energy Environ. Sci. – 2012. – V. 5, iss. 2. – P. 5814–5819. DOI: 10.1039/C1EE02717D
15. Henriques J. M., Caetano E. W. S., Freire V. N., da Costa J. A. P., Albuquerque E. L. Structural, electronic, and optical absorption properties of orthorhombic $CaSnO_3$ through *ab initio* calculations // J. Physics: Condensed Matter. – 2007. – V. 19, N 10. – P. 106214 (1–9). DOI: 10.1088/0953-8984/19/10/106214
16. Протасов Н. М. Структурное моделирование сложных оксидов со структурой перовскита в частично ковалентном приближении. – М.: МГУ им. М. В. Ломоносова, 2011. – 51 с.
17. Савикин А. П., Гришин И. А. Синтез керамических образцов ZBLAN : Ho^{3+} и ZBLAN : $Ho^{3+}-Yb^{3+}$ и исследование антистоксовой люминесценции. – Нижний Новгород: Нац. исслед. НГУ им. Н. И. Лобачевского, 2016. – 18 с.
18. Твердотельные лазеры с полупроводниковой накачкой ближнего и среднего ИК-диапазонов спектра (2 мкм, 3–8 мкм) на основе кристаллов и керамик, активированных ионами Tm и Ho: отчет о НИР / ФГБОУ ВПО «МГУ им. Н. П. Огарёва»; рук. Рябочкина П. А.; исполн.: Антипов О. Л., Чупрунов Е. В., Ломонова Е. Е. – Саранск, 2012. – 83 с. – № ГР 01201002318. – Инв. № 53/39–10.
19. Бейли Д., Райт Э. Волоконная оптика: теория и практика. – М.: «КУДИЦ-ПРЕСС», 2008. – С. 98.
20. Шахов Е. А. Физические основы применения лазеров в медицине. – СПб: НИУ ИТМО, 2012. – 129 с.

Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki = Materials of Electronic Technics. 2017, vol. 20, no. 1, pp. 45–50.
DOI: 10.17073/1609-3577-2017-1-45-50

Synthesis of system $\text{CaSnO}_3 : \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}, \text{Ho}^{3+}$ system and IR–excitation study of its luminescence

U. A. Mar'ina^{1,§}, V. A. Vorob'ev¹, A. P. Mar'in¹

North–Caucasus Federal University, 1 Pushkina Str., Stavropol 355009, Russia

Abstract. Features of solid–phase synthesis and a research technique of the perovskite structure of calcium stannate activated by three ions of the rare–earth elements Yb^{3+} , Er^{3+} , Ho^{3+} are described. It is established that for the formation of luminescent structure of $\text{CaSnO}_3 : \text{Yb}^{3+}$, Er^{3+} , Ho^{3+} the following conditions of synthesis are required: calcination temperature 1250 °C and duration at least 18 h. the luminescent properties of the samples for excitation were probed by a semiconductor laser diode with a 960 nm wavelength. Luminescence emission bands in the visible and IR–regions were recorded. We show that Yb^{3+} ions preferentially act as sensitizers and are capable to transfer part of the absorbed energy to Er^{3+} ions and Ho^{3+} , causing a luminescence gain in the bands corresponding to them. Er^{3+} ions also transfer part of the absorbed energy to Ho^{3+} ions, and therefore an intensity gain of IR luminescence in the bands at 1194 and 1950 nm is observed. The diagram of energetic transitions is provided for the $\text{CaSnO}_3 : \text{Yb}^{3+}$, Er^{3+} , Ho^{3+} system for excitation by a laser with a 960 nm wavelength, and the mechanism of energy transmission between ions of Yb^{3+} , Er^{3+} , Ho^{3+} is explicitly described. The dependence of the luminescence intensity of the studied phosphor in the area 994, 1194, 1550, 1950 nm on the concentration of Ho^{3+} ions is studied. The intensity maxima for the emission bands at 1194 and 1950 nm are observed for Ho^{3+} ion concentration of 0.007 atomic shares. It is suggested to use the $\text{CaSnO}_3 : \text{Yb}^{3+}$, Er^{3+} , Ho^{3+} luminescent structure as the source of radiation capable to transform IR radiation in the 960 nm region to IR radiation with a wavelength of about 2000 nm.

Keywords: luminescence, infrared phosphors, CaSnO_3 , solid–phase synthesis, rare–earth elements

References

- Gavrilova L. Ya. *Metody sinteza i issledovanie perspektivnykh materialov* [Methods of synthesis and research of perspective materials]. Ekaterinburg: Ural State University named after A. M. Gorky, 2008. 74 p. (In Russ.)
- Li H., Castelli I. E., Thygesen Kr. S., Jacobsen K. W. Strain sensitivity of band gaps of Sn–containing semiconductors. *Phys. Rev. B.*, 2015, V. 91, no. 4, pp. 045204 (1–6). DOI: 10.1103/PhysRevB.91.045204
- Bingfu Lei, Bin Li, Haoran Zhanga Wenlian Li. Preparation and luminescence properties of $\text{CaSnO}_3 : \text{Sm}^{3+}$ phosphor emitting in the reddish orange region. *Optical Materials*, 2007, vol. 29, no. 11, pp. 1491–1494. DOI: 10.1016/j.optmat.2006.07.011
- Zhengwei Liu, Yingliang Liu. Synthesis and luminescent properties of a new green afterglow phosphor $\text{CaSnO}_3 : \text{Tb}^{3+}$. *Mater. Chem. Phys.*, 2005, vol. 93, no. 1, pp. 129–132. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2005.02.032
- Zuoqiu Liang, Jinsu Zhang, Jiashi Sun, Xiangping Li, Lihong Cheng, Haiyang Zhong, Shaobo Fu, Yue Tian, Baojiu Chen. Enhancement of green long lasting phosphorescence in $\text{CaSnO}_3 : \text{Tb}^{3+}$ by addition of alkali ions. *Physica B: Condensed Matter.*, 2013, vol. 412, pp. 36–40. DOI: 10.1016/j.physb.2012.12.013
- Jinsu Zhang, Baojiu Chen, Zuoqiu Liang, Xiangping Li, Jiashi Sun, Lihong Cheng, Haiyang Zhong. Optical transition and thermal quenching mechanism in $\text{CaSnO}_3 : \text{Eu}^{3+}$ phosphors. *J. Alloys and Comp.*, 2014, vol. 612, pp. 204–209. DOI: 10.1016/j.jallcom.2014.05.188
- Orsi Gordo V., Tuncer Arslanli Y., Canimoglu A., Ayvacikli M., Galvão Gobato Y., Henini M., Can N. Visible to infrared low temperature luminescence of Er^{3+} , Nd^{3+} and Sm^{3+} in CaSnO_3 phosphors. *Appl. Radiation and Isotopes*, 2015, vol. 99, pp. 69–76. DOI: 10.1016/j.apradiso.2015.02.019
- Pang X. L., Jia C. H., Li G. Q., Zhang W. F. Bright white up-conversion luminescence from $\text{Er}^{3+}-\text{Tm}^{3+}-\text{Yb}^{3+}$ doped CaSnO_3 powders. *Optical Mat.*, 2011, vol. 34, no. 1, pp. 234–238. DOI: 10.1016/j.optmat.2011.08.019
- Mar'ina U. A., Vorob'ev V. A. Features of synthesis the perovskitopodobnykh of structures like MSnO_3 ($M = \text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca}$) and research of their luminescent properties. *Vestnik SKFU*, 2016, no. 1(52), pp. 7–13. (In Russ.)
- Mar'ina U. A., Vorob'ev V. A. The study of fluorescent properties of calcium stannate CaSnO_3 , activated with rare earth metals. *Vestnik SKFU*, 2016, no. 4(55), pp. 36–41. (In Russ.)
- Mar'ina U. A., Mar'in A. P., Vorob'ev V. A. Synthesis and study of luminescent properties of system $\text{CaSnO}_3 : \text{Yb}^{3+}, \text{RE}^{3+}$ ($\text{RE} = \text{Er}, \text{Ho}, \text{Tm}$). *Vestnik SKFU*, 2017, no. 2(59), P. 21–26. (In Russ.)
- Mar'ina U. A., Vorob'ev V. A., Mar'in A. P. Vliyaniye kontsentratsii primesi Yb i tipa plavnaya na lyuminescentsentnye svoystva $\text{CaSnO}_3 : \text{Yb}$ [Influence of concentration of Yb impurity and type of mineralizer on luminescent properties $\text{CaSnO}_3 : \text{Yb}$]. *Nauchnye issledovaniya i razrabotki molodykh uchenykh: materialy XIV mezhdunar. molodezhnoi nauchno–prakt. konf = Research and development of young scientists: materials XIV of the international youth scientific and practical conference*. Novosibirsk: Publishing House TsRNS, 2016. (In Russ.)
- Tao Pang, Wenhui Lu, Wujian Shen. Chromaticity modulation of upconversion luminescence in $\text{CaSnO}_3 : \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}, \text{Li}^{+}$ phosphors through Yb^{3+} concentration, pumping power and temperature. *Physica B: Condensed Matter.*, 2016, vol. 502, pp. 11–15. DOI: 10.1016/j.physb.2016.08.036
- Castelli I. E., Olsen T., Datta S., Landis D. D., Dahl S., Thygesen Kr. S., Jacobsen K. W. Computational screening of perovskite metal oxides for optimal solar light capture. *Energy Environ. Sci.*, 2012, vol. 5, no. 2, pp. 5814–5819. DOI: 10.1039/C1EE02717D
- Henriques J. M., Caetano E. W. S., Freire V. N., da Costa J. A. P., Albuquerque E. L. Structural, electronic, and optical absorption properties of orthorhombic CaSnO_3 through *ab initio* calculations. *J. Physics: Condensed Matter.*, 2007, vol. 19, no. 10, pp. 106214 (1–9). DOI: 10.1088/0953-8984/19/10/106214
- Protasov N. M. *Strukturnoe modelirovanie slozhnykh oksidov so strukturoi perovskita v chastichno kovalentnom priblizhenii* [Structural modeling of complex oxides with structure of a perovskite in partially covalent approach]. Moscow: MGU im. M. V. Lomonosova, 2011. 51 p. (In Russ.)
- Savikin A. P., Grishin I. A. *Sintez keramicheskikh obraztsov ZBLAN : Ho^{3+} i ZBLAN : $\text{Ho}^{3+}-\text{Yb}^{3+}$ i issledovanie antistoksovoi lyuminesentsii* [Synthesis of ceramic samples of ZBLAN : Ho^{3+} both ZBLAN : $\text{Ho}^{3+}-\text{Yb}^{3+}$ and research of an anti–Stokes luminescence: educational and methodical grant]. Nizhny Novgorod: Nats. issled. NGU im. N. I. Lobachevskogo, 2016. 18 p. (In Russ.)
- Solid–state lasers with semiconductor pump of short– and average IR–ranges (2 micron, 3–8 micron) on the basis of crystals and ceramics, activated by ions Tm и Ho: report on Research work / Moscow State University of N. P. Ogoryov; head Ryabochkina P. A.; performers: Antipov O. L., Chuprunov E. V., Lomonova E. E. Saransk, 2012. 83 p. (In Russ.)
- Bailey D., Wright E. *Volokonnaya optika: teoriya i praktika* [Practical fiber optics]. Moscow: KUDITs–PRESS, 2008. p. 98. (In Russ.)
- Shakhno E. A. *Fizicheskie osnovy primeneniya lazerov v meditsine* [Physical bases of use of lasers in medicine]. St. Petersburg: NIU ITMO, 2012. 129 p. (In Russ.)

U'ana A. Mar'ina^{1,§}: Postgraduate Student (ulyana–ne@mail.ru); Viktor A. Vorob'ev¹: Dr. Sci. (Eng.), Senior Research, Professor (lum@mail.ru); Alexandr P. Mar'in¹: Postgraduate Student (kosmostech@yandex.ru)

§ Corresponding author

Received July 3, 2017