

Особенности взаимодействия лазерного излучения ближнего ИК-диапазона с наноразмерными Yb-содержащими диэлектрическими частицами

П. А. Рябочкина⁺¹⁾, С. А. Хрущалина⁺, В. М. Кяшкин⁺, А. С. Ванецев^{*}, О. М. Гайтко[×], Н. Ю. Табачкова[°]

⁺Национальный исследовательский Мордовский государственный университет им. Огарева, 430011 Саранск, Россия

^{*}The Institute of Physics, University of Tartu, 50411 Tartu, Estonia

[×]Институт общей и неорганической химии им. Курнакова РАН, 119991 Москва, Россия

[°]НИТУ “МИСИС”, 119991 Москва, Россия

Поступила в редакцию 13 мая 2016 г.

Представлены экспериментальные факты, подтверждающие тепловую природу широкополосного излучения в видимой области спектра, возникающего при воздействии на наноразмерные кристаллические частицы ортофосфатов и гидратов ортофосфатов, легированных ионами Yb³⁺, Er³⁺, лазерным излучением ближнего ИК-диапазона спектра ($\lambda = 972$ нм). Обсуждается механизм возникновения данного излучения.

DOI: 10.7868/S0370274X1612002X

1. Введение. Физические механизмы, ответственные за процессы взаимодействия лазерного излучения с металлическими наночастицами, обсуждаются во многих оригинальных публикациях и обзорах [1–7]. В тоже время особенности и механизмы взаимодействия лазерного излучения с диэлектрическими наночастицами к настоящему времени изучены недостаточно.

Имеется ряд работ [7–8], авторы которых при возбуждении ионов Yb³⁺ в наноразмерных кристаллических порошках LiYbP₄O₁₂:Er и Y₂O₃:Yb, Er лазерным излучением в интервале длин волн 960–980 нм наряду с апконверсионной люминесценцией ионов Er³⁺ и люминесценцией ионов Yb³⁺ наблюдали широкополосное излучение в видимом диапазоне спектра. При этом мнение авторов этих работ о механизме возникновения данного излучения неоднозначно. Авторы [7, 9] связывают широкополосное излучение в видимой области спектра в нанопорошках LiYbP₄O₁₂:Er с люминесценцией с переносом заряда ионов Yb³⁺. По мнению авторов [8], широкополосное излучение в видимом диапазоне спектра в наноразмерных частицах Y₂O₃:Yb, Er, возникающее при возбуждении в полосу поглощения ионов Yb³⁺, имеет тепловую природу.

В работе [10] нами сообщается о результатах исследования концентрационного ряда наноразмерных

кристаллов Y_{0.95(1-x)}Yb_{0.95x}Er_{0.05}PO₄, YbPO₄ ($x = 0, 0.3, 0.5, 0.7, 1$) при их возбуждении лазерным излучением с $\lambda = 972$ нм. При плотности мощности возбуждающего излучения равной 1.09 кВт/см² в данных нанопорошках наряду с апконверсионной люминесценцией ионов Er³⁺, обусловленной переходами с возбужденных уровней ⁴F_{7/2}, ²H_{11/2}, ⁴S_{3/2}, ⁴F_{9/2}, ⁴I_{13/2} в основное состояние ⁴I_{15/2}, возникает широкополосное излучение в видимом диапазоне спектра. При значениях плотности мощности возбуждающего лазерного излучения выше 1.09 кВт/см² широкополосное излучение для наноразмерных кристаллических частиц Y_{0.95(1-x)}Yb_{0.95x}Er_{0.05}PO₄ ($x = 0.3, 0.5, 0.7, 1$) является доминирующим. В [10] нами приведены экспериментальные факты, свидетельствующие о тепловой природе данного широкополосного излучения.

К настоящему времени нами выполнены исследования по изучению процессов взаимодействия лазерного излучения с $\lambda = 972$ нм с наноразмерными кристаллами гидратов ортофосфатов Y_{0.95(1-x)}Yb_{0.95x}Er_{0.05}PO₄ · 0.8H₂O ($x = 0, 0.3, 0.5, 0.7, 1$) и YbPO₄ · 0.8H₂O. Результаты этих исследований приводятся в настоящей работе. На основе их обобщения с результатами, представленными в [10], предложен механизм, объясняющий возникновение теплового излучения в наноразмерных Yb-содержащих кристаллических частицах ортофосфатов и гидратов ортофосфатов иттрия.

¹⁾e-mail: ryabochkina@freemail.mrsu.ru

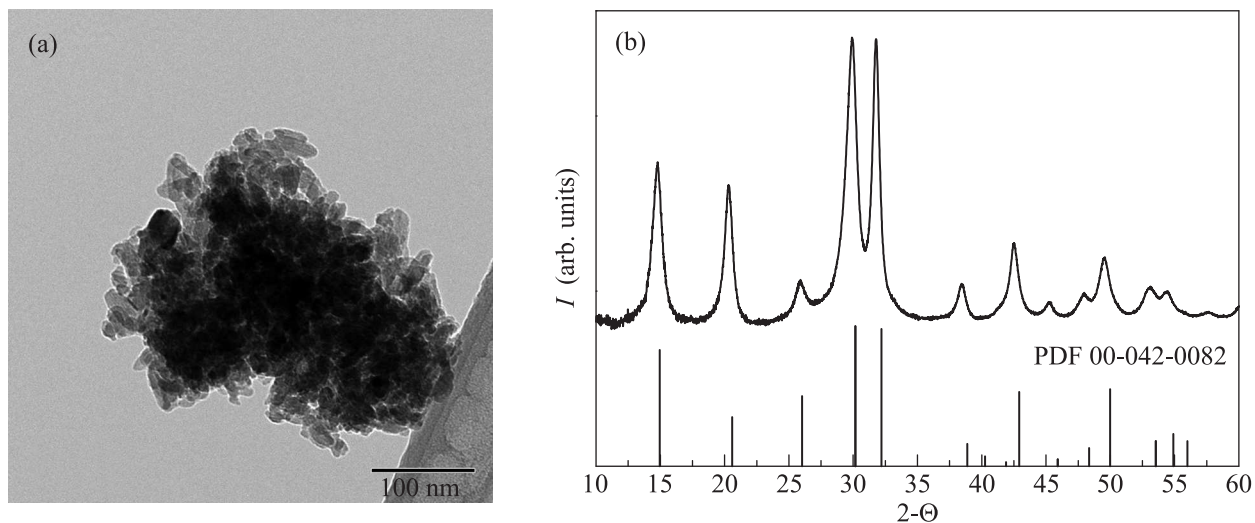


Рис. 1. ПЭМ-изображения (а) и дифрактограмма (б) образца $Y_{0.95(1-x)}Yb_{0.95x}Er_{0.05}PO_4 \cdot 0.8H_2O$ ($x = 0.5$)

2. Методика эксперимента.

Наноразмерные кристаллы гидратов ортофосфатов $Y_{0.95(1-x)}Yb_{0.95x}Er_{0.05}PO_4 \cdot 0.8H_2O$ ($x = 0, 0.3, 0.5, 0.7, 1$) и $YbPO_4 \cdot 0.8H_2O$ были получены методом гидротермально-микроволнового синтеза [11]. После синтеза образцы были отожжены в воздушной атмосфере при температуре $200^\circ C$ в течение четырех часов.

Контроль размеров частиц осуществлялся с помощью просвечивающей микроскопии (ПЭМ) с использованием микроскопа JEOL 2100 (с рабочим напряжением 200 кВ).

Дифрактограммы образцов получены с помощью рентгеновского дифрактометра Empyrean производства компании PANalytical B.V. (CuK_α -излучение, $\lambda = 1.5414 \text{ \AA}$) с гониометром вертикального типа и детектором PIXcel 3D.

При исследовании люминесцентных характеристик образцов в качестве источника возбуждения использовался полупроводниковый лазерный диод ($\lambda_{\text{exc}} \approx 972 \text{ нм}$). Контроль мощности лазерного излучения осуществлялся с помощью измерителя мощности Standa 11 РМК-30Н-Н5 Power Detector.

Для регистрации временной динамики спектров люминесценции при непрерывном способе возбуждения использовался спектрометр на основе ПЗС-матрицы StellarNet EPP2000-HR (время экспозиции 100 мс, задержка между отдельными спектрами 10 мс). При этом для отсеечения возбуждающего лазерного излучения, рассеянного поверхностью образцов, применялись оптические фильтры с областью пропускания 350–850 нм (СЗС-5-2 или СЗС-24-2).

Спектры люминесценции образцов при возбуждении излучением в УФ-области регистрировались

с помощью спектрофлюорофотометра Shimadzu RF-5301 PC с ксеноновой лампой (150 Вт) в качестве источника возбуждения.

Для регистрации спектров диффузного отражения образцов на одну сторону предметных стекол наносились суспензии, состоящие из нанопорошков и силикатного клея, вторая сторона стекол закрывалась несколькими слоями белой бумаги. Спектры диффузного отражения получены с помощью приставки к спектрофотометру Lambda 950 Perkin Elmer – 150 мм интегрирующей сферы.

Облучение образцов рентгеновским излучением осуществлялось источником последовательного рентгенофлуоресцентного волнового спектрометра ARL PERFORM'X 4200 с рентгеновской трубкой мощностью 4200 Вт (Rh K_α -излучение, $\lambda = 0.6147 \text{ \AA}$, $E = 20.169 \text{ кэВ}$).

Фотографии суспензий, состоящих из силикатного канцелярского клея и исследуемых нанопорошков, получены с помощью цифровой камеры Sony Nex F3k. Фотографии поверхности кристаллических порошков до и после воздействия на них лазерным излучением с $\lambda = 972 \text{ нм}$ получены при помощи цифрового микроскопа Levenhuk DTX-30.

Яркостная температура излучения образцов определялась при помощи микропирометра ВИМП-015 М.

Все измерения проводились при комнатной температуре.

3. Результаты и обсуждение.

Синтезированные гидраты ортофосфатов $Y_{0.95(1-x)}Yb_{0.95x}Er_{0.05}PO_4 \cdot 0.8H_2O$ ($x = 0, 0.3, 0.5, 0.7, 1$) и $YbPO_4 \cdot 0.8H_2O$ представляют собой наноразмерные кристаллические порошки со

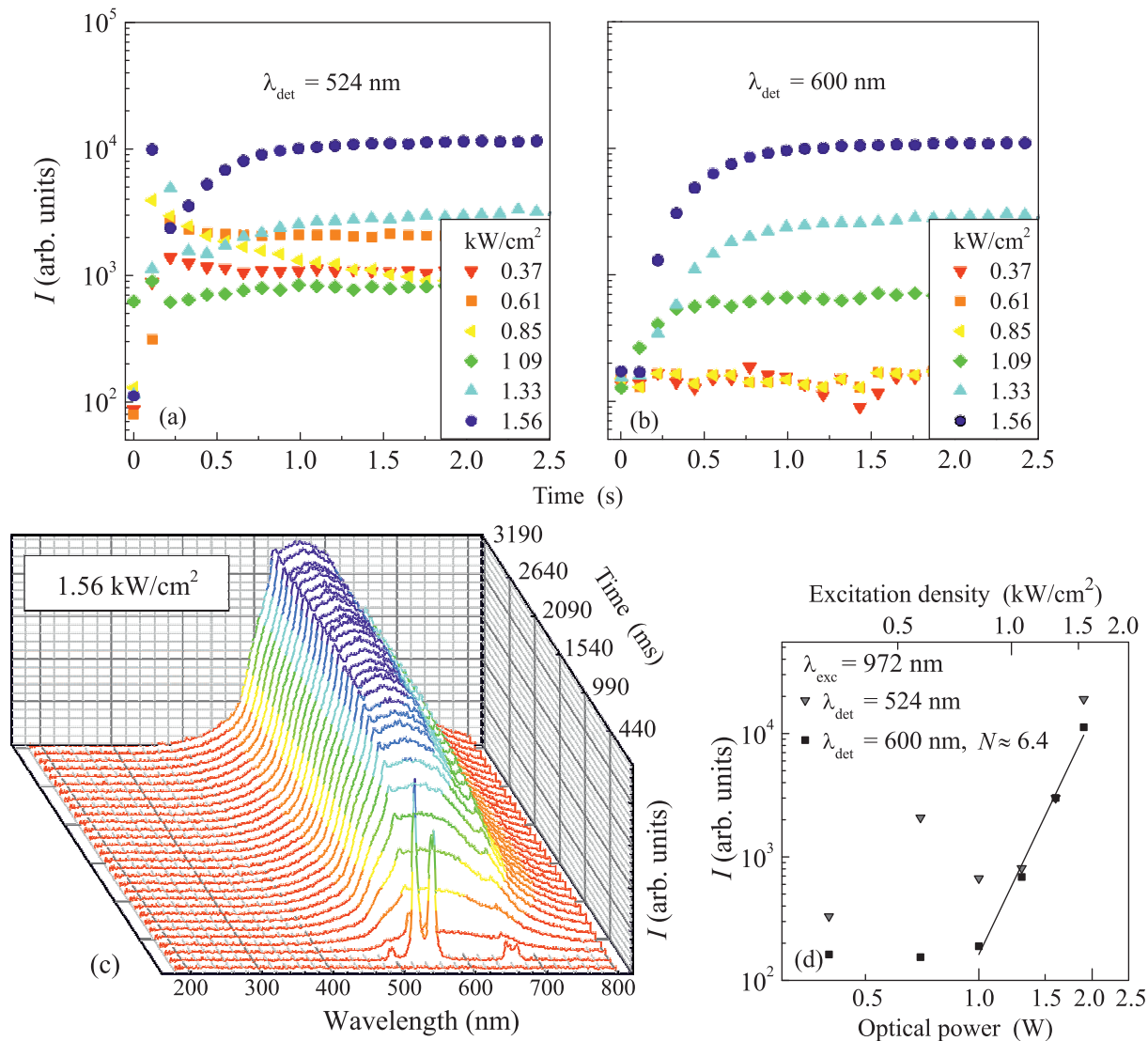


Рис. 2. (Цветной онлайн) Временная зависимость интенсивности излучения для ${}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ ионов Er^{3+} (а) и широкополосного излучения (б) в образце $\text{Yb}_{0.95}\text{Er}_{0.05}\text{PO}_4 \cdot 0.8\text{H}_2\text{O}$ при различных значениях плотности мощности возбуждающего излучения. Временная динамика спектров люминесценции образца $\text{Yb}_{0.95}\text{Er}_{0.05}\text{PO}_4 \cdot 0.8\text{H}_2\text{O}$ при возбуждении непрерывным лазерным излучением с $\lambda = 972 \text{ nm}$ (с). Зависимости $I(P)$ для широкополосного излучения и для перехода ${}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ ионов Er^{3+} образца $\text{Yb}_{0.95}\text{Er}_{0.05}\text{PO}_4 \cdot 0.8\text{H}_2\text{O}$ при возбуждении непрерывным лазерным излучением с $\lambda = 972 \text{ nm}$ (д)

структурой рабдофана (пространственная группа симметрии P_6222) [12]. Подтверждением этому является представленные на рис. 1а, б микрофотографии образца $\text{Y}_{0.95(1-x)}\text{Yb}_{0.95x}\text{Er}_{0.05}\text{PO}_4 \cdot 0.8\text{H}_2\text{O}$ ($x = 0.5$), полученные с помощью ПЭМ, а также дифрактограмма данного порошка.

Исследование люминесцентных характеристик наноразмерных кристаллических порошков $\text{Y}_{0.95(1-x)}\text{Yb}_{0.95x}\text{Er}_{0.05}\text{PO}_4 \cdot 0.8\text{H}_2\text{O}$ ($x = 0, 0.3, 0.5, 0.7, 1$) и $\text{YbPO}_4 \cdot 0.8\text{H}_2\text{O}$ выявило ряд особенностей, аналогичных наблюдаемым для порошков

$\text{Y}_{0.95(1-x)}\text{Yb}_{0.95x}\text{Er}_{0.05}\text{PO}_4$ ($x = 0, 0.3, 0.5, 0.7, 1$) и YbPO_4 , о которых сообщалось нами в работе [10].

При возбуждении непрерывным лазерным излучением с $\lambda = 972 \text{ nm}$ для образцов $\text{Y}_{0.95(1-x)}\text{Yb}_{0.95x}\text{Er}_{0.05}\text{PO}_4 \cdot 0.8\text{H}_2\text{O}$ ($x = 0.3, 0.5, 0.7, 1$) наблюдалась апконверсионная люминесценция ионов Er^{3+} , обусловленная переходами с возбужденных уровней ${}^4\text{F}_{7/2}$, ${}^2\text{H}_{11/2}$, ${}^4\text{S}_{3/2}$, ${}^4\text{F}_{9/2}$, ${}^4\text{I}_{13/2}$ на основное состояние ${}^4\text{I}_{15/2}$. Для образцов, не содержащих ионы Yb^{3+} , наблюдалась люминесценция ионов Er^{3+} , обусловленная только

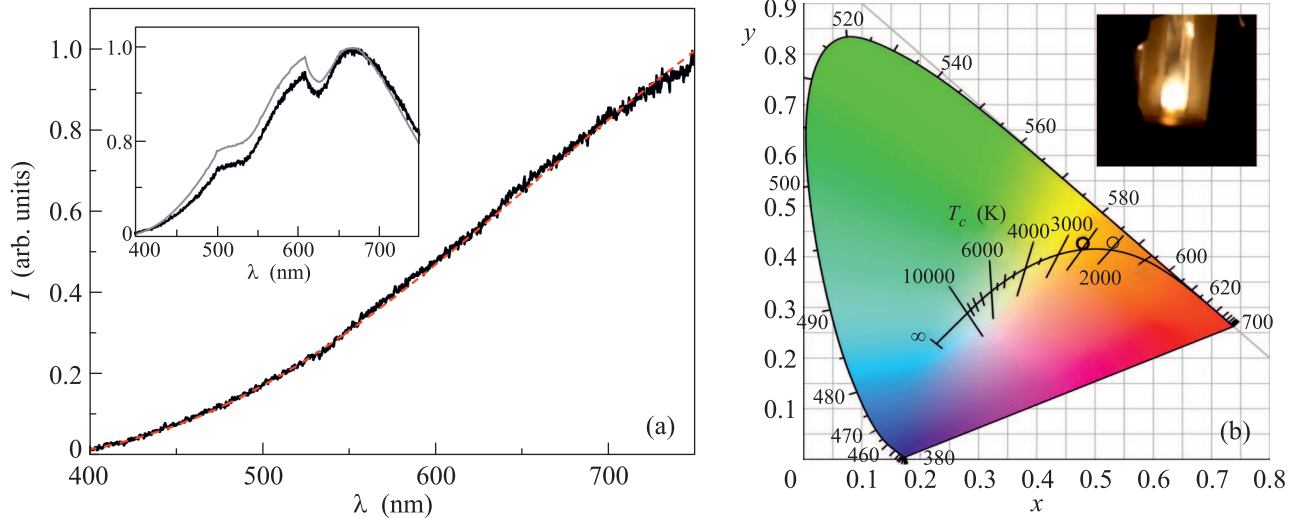


Рис. 3. (Цветной онлайн) (а) – Спектр излучения образца $\text{YbPO}_4 \cdot 0.8\text{H}_2\text{O}$ с учетом корректировки на спектральную чувствительность установки (черный цвет), а также распределение Планка с $T = 2600$ К (красный цвет), на вставке представлены некорректированные спектры излучения данного образца (черный цвет) и вольфрамовой лампы с $T_c = 2850$ К. (б) – Рассчитанные цветовые координаты для образцов $\text{Y}_{0.95(1-x)}\text{Yb}_{0.95x}\text{Er}_{0.05}\text{PO}_4$, YbPO_4 , $\text{Y}_{0.95(1-x)}\text{Yb}_{0.95x}\text{Er}_{0.05}\text{PO}_4 \cdot 0.8\text{H}_2\text{O}$, $\text{YbPO}_4 \cdot 0.8\text{H}_2\text{O}$ ($x = 0.5, 0.7, 1$). На вставке представлена фотография излучения образца $\text{Y}_{0.95(1-x)}\text{Yb}_{0.95x}\text{Er}_{0.05}\text{PO}_4 \cdot 0.8\text{H}_2\text{O}$ ($x = 0.7$) при возбуждении лазерным излучением с $\lambda = 972$ нм

переходом ${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ при возбуждении на уровень ${}^4\text{I}_{11/2}$ [13].

При определенных значениях плотности мощности возбуждающего излучения с $\lambda = 972$ нм на некоторых участках поверхности иттербий-содержащих образцов, было зарегистрировано интенсивное широкополосное излучение в области длин волн 370–800 нм. Наличие данного излучения зависело от концентрации ионов Yb^{3+} и проявлялось в большей степени в образцах с большим содержанием ионов Yb^{3+} .

На рис. 2а, б приведены зависимости интенсивности широкополосного излучения и перехода ${}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ ионов Er^{3+} от времени для различных значений плотности мощности возбуждения $I(J)$ для образца $\text{Yb}_{0.95}\text{Er}_{0.05}\text{PO}_4 \cdot 0.8\text{H}_2\text{O}$. Рис. 2с иллюстрирует временную динамику спектров излучения фиксированной области нанопорошков $\text{Yb}_{0.95}\text{Er}_{0.05}\text{PO}_4 \cdot 0.8\text{H}_2\text{O}$ при значении плотности мощности лазера 1.56 кВт/см².

Из анализа зависимости интенсивности широкополосного излучения в $\text{Y}_{0.95(1-x)}\text{Yb}_{0.95x}\text{Er}_{0.05}\text{PO}_4 \cdot 0.8\text{H}_2\text{O}$ ($x = 0.3, 0.5, 0.7, 1$) и $\text{YbPO}_4 \cdot 0.8\text{H}_2\text{O}$ от плотности мощности возбуждающего излучения было выявлено, что данная зависимость имеет нелинейный характер. На рис. 2д представлены зависимости интенсивности люминесценции для перехода ${}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ ионов Er^{3+} и широкополосного излучения в видимом диапазоне спектра от мощности возбуждения $I(P)$ для образца $\text{Yb}_{0.95}\text{Er}_{0.05}\text{PO}_4 \cdot 0.8\text{H}_2\text{O}$ в логарифмических координатах. Тангенс угла наклона зависимости $I(P)$ для широкополосного излучения составляет ~ 6.4 . Для других образцов, легированных ионами Yb^{3+} , данное значение варьировалось в пределах 6.0–7.4. Для некоторых участков поверхности образцов $\text{Y}_{0.95(1-x)}\text{Yb}_{0.95x}\text{Er}_{0.05}\text{PO}_4 \cdot 0.8\text{H}_2\text{O}$ ($x = 0.3, 0.5, 0.7, 1$), для которых при возбуждении лазерным излучением плотностью мощности 1.56 кВт/см² на фоне широкополосного излучения в видимой области спектра наблюдалась апконверсионная люминесценция ионов Er^{3+} , значение тангенса угла наклона зависимости $I(P)$ широкополосного излучения варьировалось в диапазоне 3–5.

Необходимо отметить, что при импульсном возбуждении образцов гидратов ортофосфатов $\text{Y}_{0.95(1-x)}\text{Yb}_{0.95x}\text{Er}_{0.05}\text{PO}_4 \cdot 0.8\text{H}_2\text{O}$ ($x = 0.3, 0.5, 0.7, 1$) лазерным излучением с длиной волны 972 нм, длительностью импульса 15 нс и частотой повторения импульсов 10 Гц широкополосного излучения обнаружено не было. Зарегистрированные при данных условиях возбуждения спектры, как и в описанном нами ранее случае для порошков ортофосфатов $\text{Y}_{0.95(1-x)}\text{Yb}_{0.95x}\text{Er}_{0.05}\text{PO}_4$ ($x = 0.3, 0.5, 0.7, 1$) [10], представляли собой люминесценцию ионов Er^{3+} , обусловленную переходами с возбужденных уровней ${}^2\text{H}_{11/2}$, ${}^4\text{S}_{3/2}$, ${}^4\text{F}_{9/2}$ в основное состояние ${}^4\text{I}_{15/2}$.

Следующей важной особенностью наблюдаемого широкополосного излучения является сходство формы контура его спектра и спектра излучения

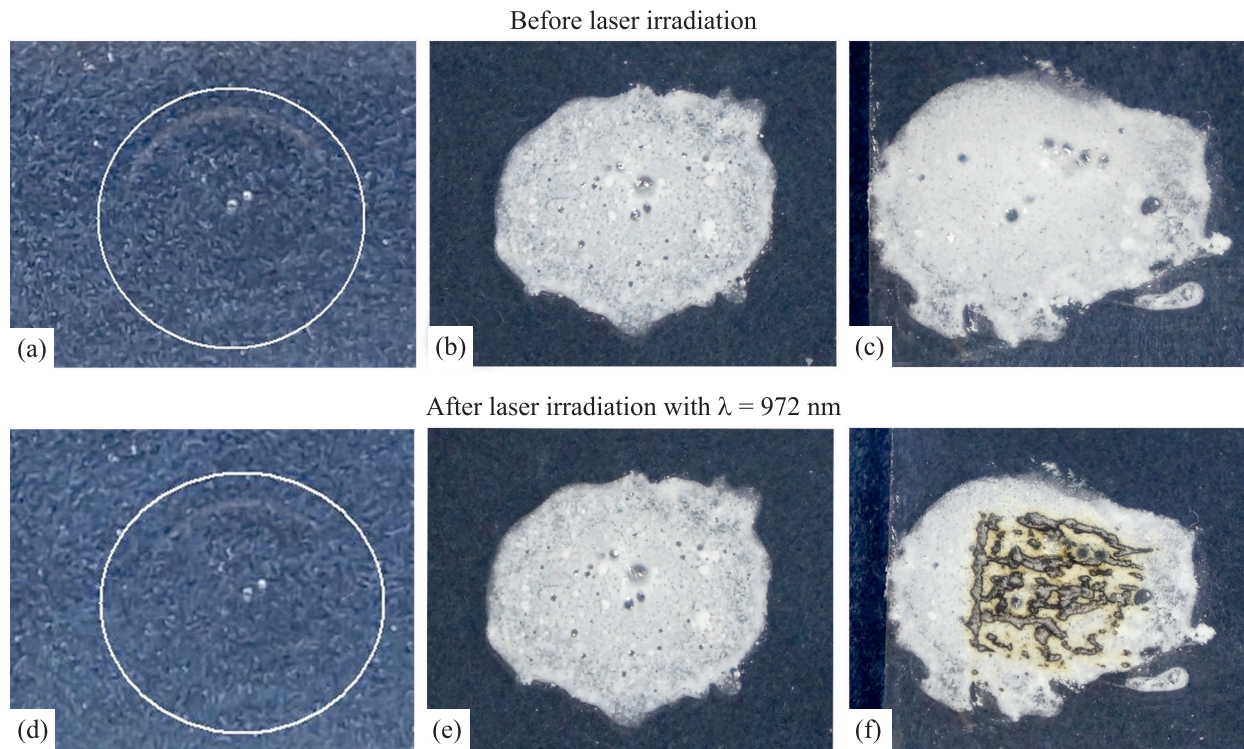


Рис. 4. (Цветной онлайн) Фотографии предметных стекол с нанесенными на них клеем (а, d) и суспензий, состоящих из клея и нанопорошков $Y_{0.95}Er_{0.05}PO_4 \cdot 0.8H_2O$ (b, e) и $YbPO_4 \cdot 0.8H_2O$ (c, f), до и после воздействия на них лазерного излучения с $\lambda = 972$ нм и плотностью мощности 1.56 кВт/см². Контурами в виде окружности показаны области с клеем, не содержащим нанопорошки

абсолютно черного тела, нагретого до определенного значения температуры. В качестве иллюстрации на рис. 3а представлен спектр излучения образца $YbPO_4 \cdot 0.8H_2O$ с учетом корректировки на спектральную чувствительность установки, а также распределение Планка с $T = 2600$ К. Как видно из рис. 3а, спектры широкополосного излучения $YbPO_4 \cdot 0.8H_2O$ и распределение Планка близки по форме контура.

После корректировки спектров широкополосного излучения на спектральную чувствительность установки нами были определены цветовые координаты (СИЕ) данного излучения. На рис. 3b приведена диаграмма цветности, на которой контуром в виде окружности отмечен диапазон координат для образцов $Y_{0.95(1-x)}Yb_{0.95x}Er_{0.05}PO_4$, $YbPO_4$, $Y_{0.95(1-x)}Yb_{0.95x}Er_{0.05}PO_4 \cdot 0.8H_2O$ и $YbPO_4 \cdot 0.8H_2O$ ($x = 0.3, 0.5, 0.7, 1$). Из рис. 3b следует, что координаты цветности исследованных нами образцов близки к координатам цветности абсолютно черного тела с $T_c \sim 2400-2600$ К.

Оцененные нами значения цветовой температуры для $Y_{0.95(1-x)}Yb_{0.95x}Er_{0.05}PO_4$, $YbPO_4$, $Y_{0.95(1-x)}Yb_{0.95x}Er_{0.05}PO_4 \cdot 0.8H_2O$ и $YbPO_4 \cdot 0.8H_2O$

($x = 0.3, 0.5, 0.7, 1$) по стандартной методике из спектров излучения [14] лежат в диапазоне $2600-2700$ К. Данные значения согласуются с положениями координат на диаграмме цветности, представленной на рис. 3b. Значения яркостной температуры, измеренные для указанных выше образцов, соответствуют $1400-2100$ К.

О значительном повышении температуры наноразмерных порошков ортофосфатов, легированных ионами Yb^{3+} , в процессе воздействия на них лазерного излучения свидетельствуют следующие экспериментальные факты. Нами были приготовлены суспензии, состоящие из силикатного клея и наноразмерных порошков $Y_{0.95(1-x)}Yb_{0.95x}Er_{0.05}PO_4 \cdot 0.8H_2O$ ($x = 0, 0.3, 0.5, 0.7, 1$) и $YbPO_4 \cdot 0.8H_2O$. Данные суспензии, а также чистый клей наносились на предметные стекла и после застывания клея подвергались воздействию непрерывного лазерного излучения с $\lambda = 972$ нм и плотностью мощности 1.56 кВт/см². Описанное выше широкополосное излучение при этом отсутствовало для суспензий с образцами $Y_{0.95(1-x)}Yb_{0.95x}Er_{0.05}PO_4 \cdot 0.8H_2O$ ($x = 0, 0.3, 0.5, 0.7, 1$) и $YbPO_4 \cdot 0.8H_2O$, однако для суспензий, содержащих образцы с $x = 0.3, 0.5, 0.7, 1$,

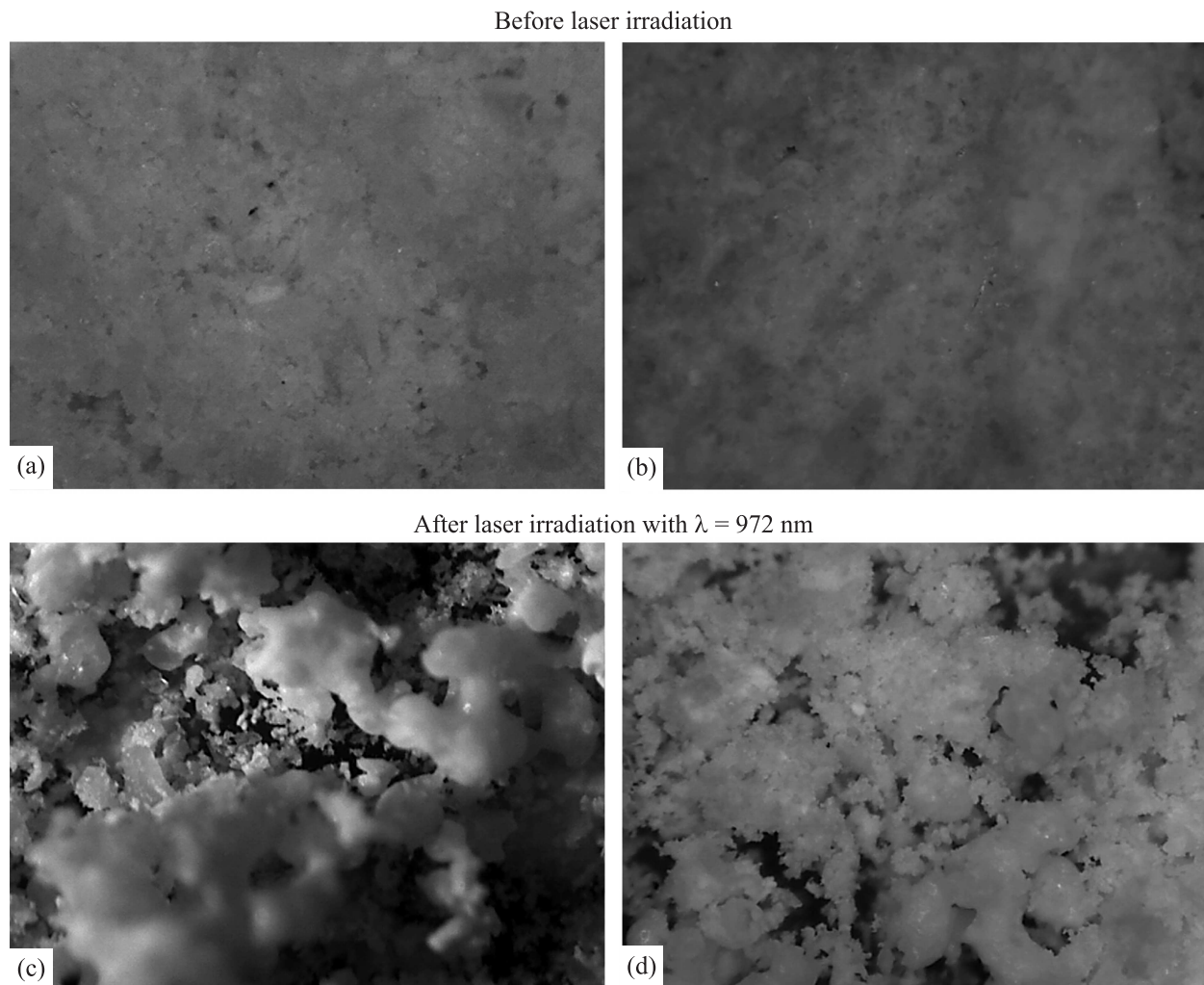


Рис. 5. Фотографии поверхности кристаллических порошков $\text{Yb}_{0.95}\text{Er}_{0.05}\text{PO}_4 \cdot 0.8\text{H}_2\text{O}$ (a, c) и $\text{YbPO}_4 \cdot 0.8\text{H}_2\text{O}$ (b, d) до и после воздействия на них лазерного излучения с $\lambda = 972$ нм (увеличение $200\times$)

а также $\text{YbPO}_4 \cdot 0.8\text{H}_2\text{O}$, наблюдались процессы, которые можно охарактеризовать как горение, а именно: красное свечение, выделение дыма, а также почернение облучаемой области образца. При воздействии лазерным излучением с $\lambda = 972$ нм на суспензию, содержащую порошок $\text{Y}_{0.95}\text{Er}_{0.05}\text{PO}_4 \cdot 0.8\text{H}_2\text{O}$ и чистый клей, процессы горения не наблюдались. Фотография суспензий, состоящих из клея и образцов $\text{Y}_{0.95}\text{Er}_{0.05}\text{PO}_4 \cdot 0.8\text{H}_2\text{O}$ и $\text{YbPO}_4 \cdot 0.8\text{H}_2\text{O}$, после воздействия на них лазерного излучения с $\lambda = 972$ нм приведена на рис. 4а, б.

Описанный выше экспериментальный факт объясняется следующим образом. При передаче тепла от нагретой до высокой температуры области наноразмерных порошков $\text{Y}_{0.95(1-x)}\text{Yb}_{0.95x}\text{Er}_{0.05}\text{PO}_4 \cdot 0.8\text{H}_2\text{O}$ ($x = 0.3, 0.5, 0.7, 1$) и $\text{YbPO}_4 \cdot 0.8\text{H}_2\text{O}$ происходит процесс горения органических добавок, присутствующих в силикатном клее.

Следует заметить, что при нагревании в муфельной печи затвердевшего силикатного клея, нанесенного на стеклянную подложку, процесс почернения области с клеем происходит при $T = 450$ °С в течение 5 мин. В случае воздействия лазерного излучения с $\lambda = 972$ нм и плотностью мощности 1.56 кВт/см² почернение характерных областей для клея с наноразмерными порошками $\text{Y}_{0.95(1-x)}\text{Yb}_{0.95x}\text{Er}_{0.05}\text{PO}_4 \cdot 0.8\text{H}_2\text{O}$ ($x = 0.3, 0.5, 0.7, 1$) и $\text{YbPO}_4 \cdot 0.8\text{H}_2\text{O}$ происходит в течение временного интервала порядка 3–5 с, что свидетельствует о нагревании суспензии с клеем до более высоких по сравнению с $T = 450$ °С значений температуры.

При анализе поверхности образцов $\text{Y}_{0.95(1-x)}\text{Yb}_{0.95x}\text{Er}_{0.05}\text{PO}_4 \cdot 0.8\text{H}_2\text{O}$ ($x = 0.3, 0.5, 0.7, 1$) и $\text{YbPO}_4 \cdot 0.8\text{H}_2\text{O}$ после воздействия лазерного излучения с $\lambda = 972$ нм с помощью оптического микроскопа в областях, которые характеризовались

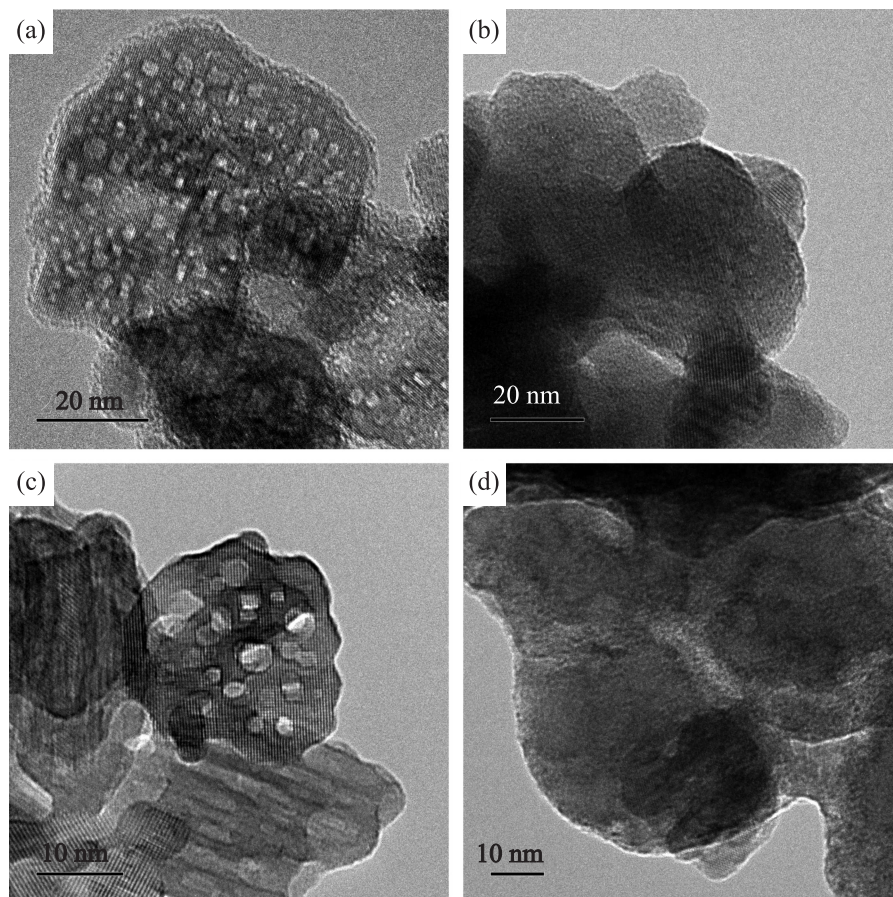


Рис. 6. ПЭМ-изображение высокого разрешения образцов $Y_{0.95}Er_{0.05}PO_4$ (a), $Y_{0.95x}Er_{0.05}PO_4 \cdot 0.8H_2O$ (b), $YbPO_4$ (c), $YbPO_4 \cdot 0.8H_2O$ (d)

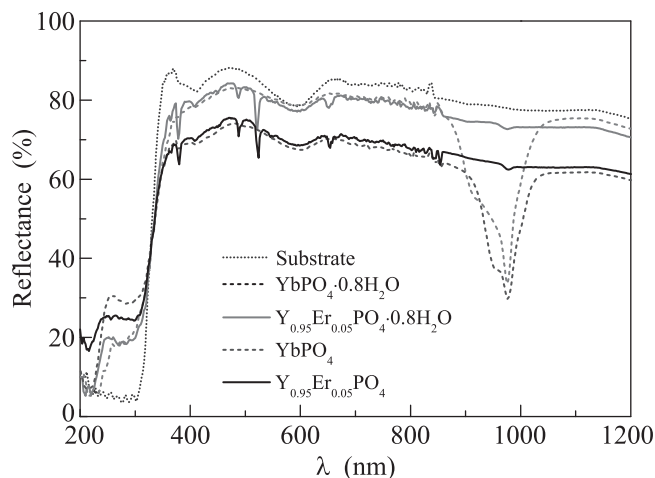


Рис. 7. Спектры диффузного отражения суспензий, состоящих из клея и нанопорошков $Y_{0.95}Er_{0.05}PO_4$, $YbPO_4$, $Y_{0.95}Er_{0.05}PO_4 \cdot 0.8H_2O$ и $YbPO_4 \cdot 0.8H_2O$, а также подложки с клеем

наличием широкополосного излучения, выявлены следы плавления. В качестве иллюстрации на

рис. 5а–d представлены фотографии поверхности кристаллических порошков $Yb_{0.95}Er_{0.05}PO_4 \cdot 0.8H_2O$ и $YbPO_4 \cdot 0.8H_2O$ до и после воздействия на них лазерным излучением с $\lambda = 972$ нм, полученные при помощи оптического цифрового микроскопа.

Таким образом, данный факт свидетельствует о том, что при возникновении широкополосного излучения в наноразмерных кристаллах $Y_{0.95(1-x)}Yb_{0.95x}Er_{0.05}PO_4 \cdot 0.8H_2O$ ($x = 0.3, 0.5, 0.7, 1$) и $YbPO_4 \cdot 0.8H_2O$ при возбуждении лазерным излучением с $\lambda = 972$ нм и плотностью мощности 1.56 кВт/см² достигается значение температуры их плавления, которое составляет порядка 1900 °С [15].

Вследствие малых размеров нанопорошки ортофосфатов и гидратов ортофосфатов характеризуются развитой поверхностью, содержащей значительное количество дефектов. О наличии дефектов в порошках концентрационных рядов $Y_{0.95(1-x)}Yb_{0.95x}Er_{0.05}PO_4$, $YbPO_4$, $Y_{0.95(1-x)}Yb_{0.95x}Er_{0.05}PO_4 \cdot 0.8H_2O$ и $YbPO_4 \cdot 0.8H_2O$ ($x = 0, 0.3, 0.5, 0.7, 1$) свидетельствуют изображения ПЭМ высокого разрешения. В качестве примера

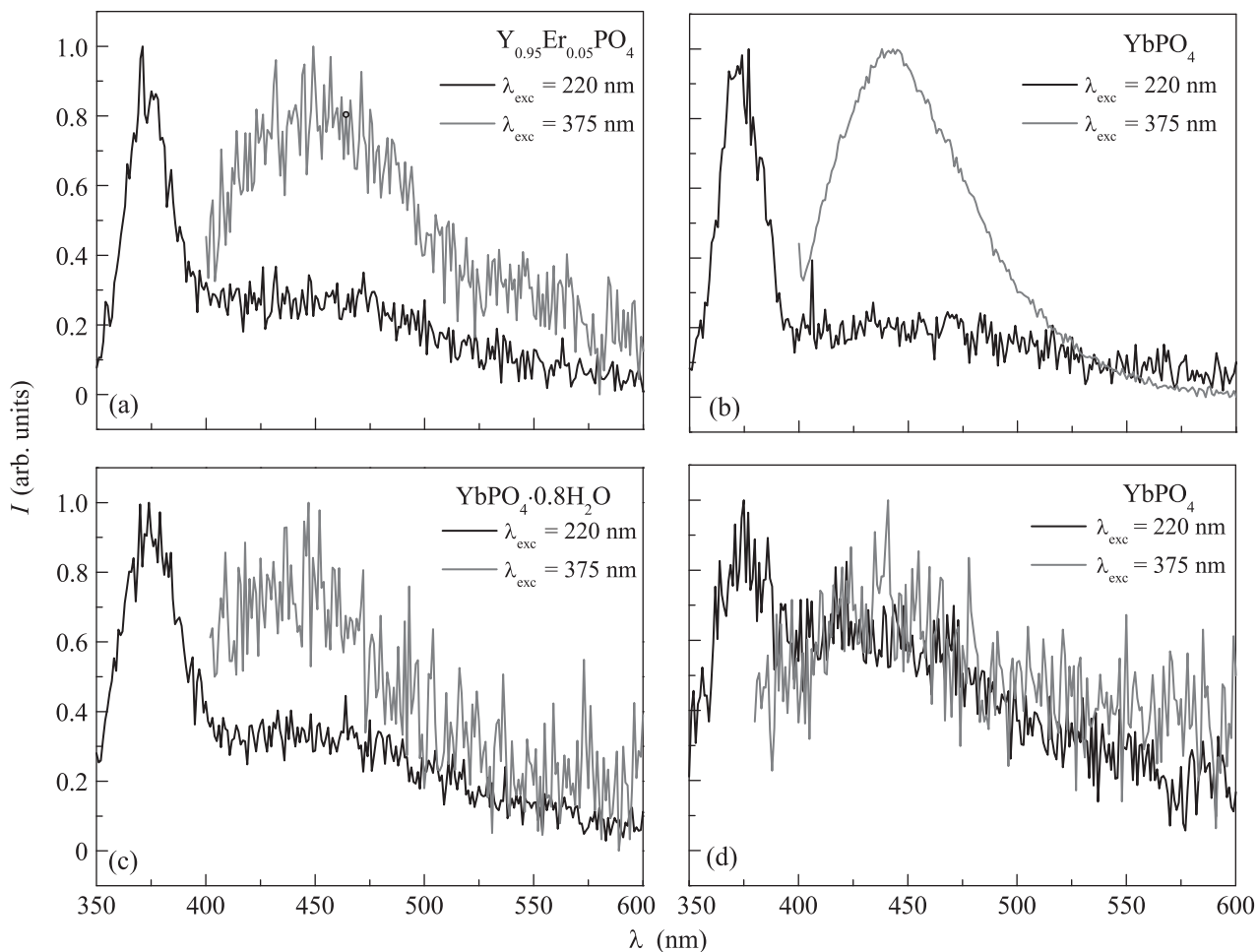


Рис. 8. Спектры люминесценции нанопорошков $Y_{0.95}Er_{0.05}PO_4$ (a), $YbPO_4$ (b) и $YbPO_4 \cdot 0.8H_2O$ (c) при возбуждении излучением с $\lambda = 220, 300$ и 375 нм. Спектры люминесценции нанопорошков $YbPO_4$ после воздействия на них рентгеновским излучением (d)

на рис. 6a–d приведены изображения для порошков $Y_{0.95}Er_{0.05}PO_4$, $Y_{0.95x}Er_{0.05}PO_4 \cdot 0.8H_2O$, $YbPO_4$ и $YbPO_4 \cdot 0.8H_2O$.

Светлые области с характерными размерами 2–3 нм, которые отчетливо видны на изображениях ПЭМ высокого разрешения для нанопорошков $Y_{0.95}Er_{0.05}PO_4$, $YbPO_4$, на наш взгляд, обусловлены дефектами на поверхности данного порошка и представляют собой агломераты из кислородных вакансий.

О присутствии дефектов в исследованных нами порошках $Y_{0.95(1-x)}Yb_{0.95x}Er_{0.05}PO_4$, $YbPO_4$, $Y_{0.95(1-x)}Yb_{0.95x}Er_{0.05}PO_4 \cdot 0.8H_2O$ и $YbPO_4 \cdot 0.8H_2O$ ($x = 0, 0.3, 0.5, 0.7, 1$) свидетельствует наличие в их спектрах диффузного отражения кроме полос поглощения, характерных для переходов ионов Er^{3+} и Yb^{3+} , дополнительных полос поглощения с максимумами 220, 295 и 375 нм. Обусловленность

данных полос дефектами структуры, связанными с кислородными вакансиями, а не $f-d$ переходами ионов Yb^{2+} следует из того факта, что они также были зарегистрированы в спектрах диффузного отражения порошков $Y_{0.95}Er_{0.05}PO_4$ и $Y_{0.95}Er_{0.05}PO_4 \cdot 0.8H_2O$, не содержащих иттербий. Спектры диффузного отражения для образцов $Y_{0.95}Er_{0.05}PO_4$, $YbPO_4$, $Y_{0.95}Er_{0.05}PO_4 \cdot 0.8H_2O$ и $YbPO_4 \cdot 0.8H_2O$ представлены на рис. 7.

При возбуждении УФ-излучением с $\lambda = 220$ и 375 нм в указанные выше дополнительные полосы поглощения нанопорошков $Y_{0.95}Er_{0.05}PO_4$, $YbPO_4$, $Y_{0.95}Er_{0.05}PO_4 \cdot 0.8H_2O$ и $YbPO_4 \cdot 0.8H_2O$ были зарегистрированы спектры люминесценции, представленные на рис. 8a–c.

Из рис. 8a–c видно, что при возбуждении нанопорошков $Y_{0.95}Er_{0.05}PO_4$, $YbPO_4$, и $YbPO_4 \cdot 0.8H_2O$ УФ-излучением наблюдается полосы люминесцен-

ции с максимумами 375 и 440 нм. С учетом результатов работ [16, 17], в которых подобные полосы люминесценции наблюдались в ряде оксидных соединений таких, как $YAlO_3$ [16] и Y_3AlO_{12} [17], мы связали полосы с максимумами 375 и 440 нм с F^+ (один электрон, захваченный кислородной вакансией) и F -центрами (два электрона, захваченные кислородной вакансией), соответственно.

На рис. 8d приведены спектры люминесценции нанопорошков $YbPO_4$ после воздействия на них рентгеновским излучением. Из рисунка видно, что в спектрах люминесценции нанопорошков после воздействия рентгеновским излучением происходит перераспределение интенсивностей полос с максимумами 375 и 440 нм. Это связано с тем, что под воздействием рентгеновского излучения в образцах создаются электронно-дырочные пары. Это приводит к увеличению концентрации F -центров в результате захвата электронов F^+ -центрами. Таким образом, относительная интенсивность люминесценции F^+ -центров уменьшается, а относительная интенсивность люминесценции F -центров, соответственно, возрастает. Аналогичный случай описан в [16] для кристаллов $YAlO_3$ и в [18] для кристаллов $MgAl_2O_4$.

Обобщая закономерности, выявленные при изучении взаимодействия лазерного излучения с $\lambda = 972$ нм при значениях плотности мощности выше 1.09 кВт/см² с наноразмерными кристаллическими частицами ортофосфатов $Y_{0.95(1-x)}Yb_{0.95x}Er_{0.05}PO_4$ ($x = 0, 0.3, 0.5, 0.7, 1$) и $YbPO_4$ [10], и гидратов ортофосфатов $Y_{0.95(1-x)}Yb_{0.95x}Er_{0.05}PO_4 \cdot 0.8H_2O$ ($x = 0, 0.3, 0.5, 0.7, 1$) и $YbPO_4 \cdot 0.8H_2O$, а также выявленные особенности образования дефектов в этих нанокристаллах, нами предложен механизм, объясняющий возникновение теплового излучения в данных частицах. Процессы, обеспечивающие данный механизм, схематично представлены на рис. 9, при этом расположение энергетических уровней ионов Yb^{3+} относительно валентной зоны в YPO_4 соответствует [19].

При возбуждении порошков $Y_{0.95(1-x)}Yb_{0.95x}Er_{0.05}PO_4$, $YbPO_4$ и $Y_{0.95(1-x)}Yb_{0.95x}Er_{0.05}PO_4 \cdot 0.8H_2O$, $YbPO_4 \cdot 0.8H_2O$ ($x = 0, 0.3, 0.5, 0.7, 1$) лазерным излучением с $\lambda = 972$ нм в полосу поглощения, соответствующую переходу $^2F_{7/2} \rightarrow ^2F_{5/2}$ ионов Yb^{3+} , происходит процесс миграции энергии электронного возбуждения по ионам Yb^{3+} (1). Процесс миграции энергии электронного возбуждения обеспечивает пространственную делокализацию возбуждения к области поверхности, содержащей агломераты из кислородных вакансий. При увеличении плотности мощности возбуждающего излучения происходит

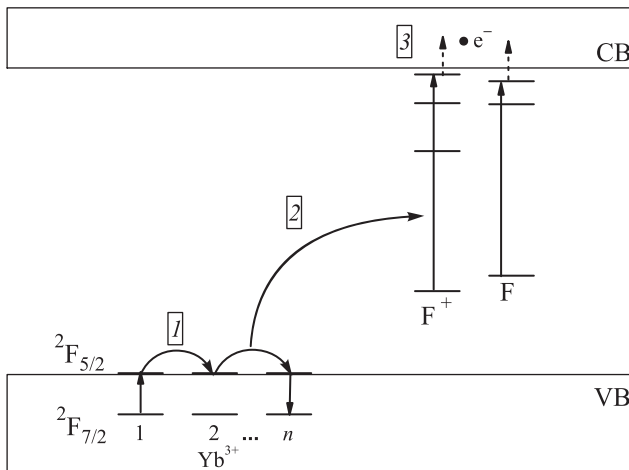


Рис. 9. Схема процессов, приводящих к возникновению теплового излучения в наноразмерных кристаллах $Y_{0.95(1-x)}Yb_{0.95x}Er_{0.05}PO_4$, $YbPO_4$ и $Y_{0.95(1-x)}Yb_{0.95x}Er_{0.05}PO_4 \cdot 0.8H_2O$, $YbPO_4 \cdot 0.8H_2O$ ($x = 0, 0.3, 0.5, 0.7, 1$) при возбуждении лазерным излучением с $\lambda = 972$ нм

кооперативный процесс взаимодействия n ионов Yb^{3+} с F^+ - и F -центрами, в результате которого заселяются возбужденные уровни этих центров (2). С возбужденных уровней F^+ - и F -центров в результате взаимодействия с колебаниями решетки электрон переходит в зону проводимости (3). В результате взаимодействия свободных электронов и фононов решетки происходит локальный нагрев частиц до высоких значений температур.

Изображения ПЭМ высокого разрешения показывают, что дефекты распределены на поверхности частиц неоднородно. Следовательно, агломераты из отрицательно заряженных кислородных вакансий также распределены неравномерно. Отсюда становится понятным, почему широкополосное излучение возникает только в определенных локальных областях нанопорошков.

4. Заключение. В результате экспериментов по исследованию процессов взаимодействия лазерного излучения с $\lambda = 972$ нм с наноразмерными кристаллическими порошками ортофосфатов $Y_{0.95(1-x)}Yb_{0.95x}Er_{0.05}PO_4$, $YbPO_4$ и гидратов ортофосфатов $Y_{0.95(1-x)}Yb_{0.95x}Er_{0.05}PO_4 \cdot 0.8H_2O$, $YbPO_4 \cdot 0.8H_2O$ ($x = 0, 0.3, 0.5, 0.7, 1$) выявлено, что при значениях плотности мощности лазерного излучения выше 1.09 кВт/см² наблюдается широкополосное излучение в видимой области спектра, которое имеет тепловую природу.

Предложен механизм возникновения широкополосного теплового излучения в наноразмерных

иттербий-содержащих частицах. Данный механизм обусловлен взаимодействием электронов в зоне проводимости с фононами кристаллической решетки. Переход электронов в зону проводимости происходит в результате безызлучательного переноса энергии от ионов Yb^{3+} к агломератам из кислородных вакансий, образующихся на поверхности наночастиц.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации, НИР в рамках государственного задания # 0708 0210059 611 (“Организация проведения научных исследований”).

1. A. O. Govorov and H. H. Richardson, *Nanotoday* **2**(1), 30 (2007).
2. A. O. Govorov, W. Zhang, T. Skeini, H. Richardson, J. Lee, and N. A. Kotov, *Nanoscale Res. Lett.* **1**, 84 (2006).
3. B. Luk'yanchuk, N. I. Zheludev, S. A. Maier, N. J. Halas, P. Nordlander, H. Giessen, and C. T. Chong, *Nat. Mater.* **9**, 707 (2010).
4. K. L. Kelly, E. Coronado, L. L. Zhao, and G. C. Schatz, *J. Phys. Chem. B* **107**, 668 (2002).
5. E. C. Dreaden, A. M. Alkilany, X. Huang, C. J. Murphy, and M. A. El-Sayed, *Chem. Soc. Rev.* **41**, 2740 (2012).
6. E. Boulais, R. Lachaine, A. Hatéf, M. Meunier, *J. Photoch. Photobio. C* **17**, 26 (2013).
7. L. Marciniak, W. Strek, D. Hreniak, and Y. Guyot, *Appl. Phys. Lett.* **105**, 173113 (2014).
8. S. M. Redmond, S. C. Rand, and S. L. Oliveira, *Appl. Phys. Lett.* **85**, 5517 (2004).
9. W. Strek, L. Marciniak, A. Bednarkiewicz, A. Lukowiak, R. Wiglusz, and D. Hreniak, *Opt. Express* **19**, 14084 (2011).
10. С. А. Хрущалина, П. А. Рябочкина, В. М. Кяшкин, А. С. Ванецев, О. М. Гайтко, Н. Ю. Табачкова, *Письма в ЖЭТФ* **103**(5), 342 (2016).
11. А. С. Ванецев, О. М. Гайтко, И. Г. Чувашова, М. Н. Соколов, Ю. Д. Третьяков, *Доклады академии наук* **441**, 196 (2011).
12. Y. Hikichi, T. Sasaki, K. Murayama, T. Nomura, and M. Miyamoto, *J. Am. Ceram. Soc.* **72**, 1073 (1989).
13. P. A. Ryabochkina, S. A. Antoshkina, A. S. Vanetsev, I. Sildos, O. M. Gaitko, V. M. Kyashkin, S. N. Ushakov, A. A. Panov, N. Yu. Tabachkova, and K. N. Nishchev, *J. Nanopart. Res.* **16**, 2326 (2014).
14. А. Н. Магунов, *Приборы и техника эксперимента* **4**, 5 (2009).
15. Y. Hikichi and T. Nomura, *J. Am. Cerurn. Soc.* **70**(10), 252 (1987).
16. Yu. V. Zorenko, A. S. Voloshinovskii, and I. V. Konstantkevych, *Optics and Spectroscopy* **96**(4), 532 (2004).
17. A. Pujats and M. Springis, *Radiat. Eff. Defect S.* **155**(1), 65 (2001).
18. G. P. Summers, G. S. White, K. H. Lee, and J. H. Crawford, *Phys. Rev. B* **21**, 2578 (1980).
19. N. R. J. Poolton, A. J. J. Bos, G. O. Jones, and P. Dorenbos, *J. Phys. Condens. Matter* **22**, 185403 (2010).