

Научная статья

УДК 535.37

DOI 10.46845/1997-3071-2023-68-127-134

**Динамика отражения оксида тулия в комплексе с оксидами иттербия
и висмута в видимом диапазоне длин волн**

Дмитрий Александрович Артамонов¹, Анна Владимировна Цибульникова²,
Василий Анатольевич Слежкин³

^{1,2}Балтийский федеральный университет имени Иммануила Канта, Калининград,
Россия

³Калининградский государственный технический университет, Калининград,
Россия

¹euroset2016ig98@icloud.com

²memorgold@mail.ru

³vslezhkin@mail.ru

Аннотация. В работе исследованы оптические спектры отражения комплексов оксидов редкоземельных элементов ($\text{Tm}_2\text{O}_3/\text{Bi}_2\text{O}_3$, $\text{Tm}_2\text{O}_3/\text{Yb}_2\text{O}_3$, $\text{Tm}_2\text{O}_3/\text{Bi}_2\text{O}_3$, Yb_2O_3). Показано, что присутствие оксида иттербия в смеси $\text{Tm}_2\text{O}_3/\text{Yb}_2\text{O}_3$ приводит к уменьшению коэффициента отражения оксида тулия в ультрафиолетовой области спектрального диапазона. В присутствии оксида висмута в смеси $\text{Tm}_2\text{O}_3/\text{Bi}_2\text{O}_3$ максимум отражения в области 350 нм уменьшается в 1,5 раза. В видимой области излучения в комплексах с Tm_2O_3 на длинах волн 462, 475 и 490 нм имеются минимумы коэффициента отражения, равные 85–90 %. Данные минимумы соответствуют переходам с колебательных уровней основного состояния $^3\text{H}_6 \rightarrow ^1\text{G}_4$. Это свидетельствует о том, что комплекс $\text{Tm}_2\text{O}_3/\text{Bi}_2\text{O}_3$ в присутствии Tm_2O_3 позволяет увеличивать коэффициенты отражения в видимой области. Были исследованы процессы переноса энергии электронного возбуждения, в результате которых могут наблюдаться эффекты фотолюминесценции, в том числе возможные пути переноса энергии между взаимодействующими центрами с учетом апконверсионной люминесценции оксида иттербия в красной области спектра. Установлено, что в качестве донора переноса энергии в парных комплексах выступают иттербий или висмут. Из рентгеноструктурного анализа оксида висмута следует, что синтезированная фаза оксида висмута Bi_2O_3 соответствует моноклинной симметрии. Дальнейшие исследования будут связаны с установлением механизмов формирования фотолюминесценции в представленных комплексах и определения динамики длительности существования возбужденных состояний на основании спектрально-кинетических исследований. Изучение процессов фотолюминесценции представляет собой большую практическую задачу.

Ключевые слова: апконверсионная люминесценция, редкоземельные элементы, тулий, висмут, иттербий, спектр отражения, ИК-область

Для цитирования: Артамонов Д. А., Цибульникова А. В., Слежкин В. А. Динамика отражения оксида тулия в комплексе с оксидами иттербия и висмута в видимом диапазоне длин волн // Известия КГТУ. 2023. № 68. С. 127–134. DOI: 10.46845/1997-3071-2023-68-127-134.

Original article

Reflection dynamics of tulium oxide in complex with ytterbium and bismuth oxides in the visible wavelength range

Dmitriy A. Artamonov¹, Anna V. Tsibul'nikova², Vasiliy A. Slezhkin³

^{1,2}Immanuel Kant Baltic Federal University, Kaliningrad, Russia

³Kaliningrad State Technical University, Kaliningrad, Russia

¹euroset2016ig98@icloud.com

²memorgold@mail.ru

³vslezhkin@mail.ru

Abstract. The paper presents the study of optical reflection spectra of rare-earth element oxide complexes ($\text{Tm}_2\text{O}_3/\text{Bi}_2\text{O}_3$, $\text{Tm}_2\text{O}_3/\text{Yb}_2\text{O}_3$, Tm_2O_3 , Bi_2O_3 , Yb_2O_3). It is shown that the presence of ytterbium oxide in the $\text{Tm}_2\text{O}_3/\text{Yb}_2\text{O}_3$ mixture leads to a decrease in the reflection coefficient of tulium oxide in the ultraviolet region of the spectral range. In the presence of bismuth oxide in the $\text{Tm}_2\text{O}_3/\text{Bi}_2\text{O}_3$ mixture the reflection maximum in the 350 nm range decreases 1.5 times. In the visible region of radiation in complexes with Tm_2O_3 at wavelengths of 462 and 475 and 490 nm there are minima of reflection coefficient equal to 85-90%. These minima correspond to transitions from the vibrational levels of the ground state $3\text{H}_6 \rightarrow 1\text{G}_4$. This indicates that the $\text{Tm}_2\text{O}_3/\text{Bi}_2\text{O}_3$ complex in the presence of Tm_2O_3 allows the reflection coefficients to increase in the visible region. The processes of electron excitation energy transfer have been investigated, as a result of which the effects of photoluminescence can be observed. The study also included the possible ways of energy transfer between the interacting centers, taking into account the upconversion luminescence of ytterbium oxide in the red region of the spectrum. It has been found that ytterbium or bismuth acts as a donor of energy transfer in paired complexes. X-ray structural analysis of bismuth oxide has been investigated, from which it follows that the synthesized phase of bismuth oxide Bi_2O_3 corresponds to monoclinic symmetry. Further studies will be related to the establishment of mechanisms of photoluminescence formation in the presented complexes and determination of the dynamics of the duration of excited states existence on the basis of spectral-kinetic studies. The study of photoluminescence processes is a major practical task.

Key words: upconversion luminescence, rare-earth elements, tulium, bismuth, ytterbium, reflection spectrum, infrared region

For citation: Artamonov D. A., Tsibul'nikova A. V., Slezhkin V. A. Reflection dynamics of tulium oxide in complex with ytterbium and bismuth oxides in the visible wavelength range. *Izvestiya KGTU = KSTU News*. 2023; (68): 127–134. (In Russ). DOI: 10.46845/1997-3071-2023-68-127-134.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время комплексы на основе оксидов редкоземельных элементов (РЗЭ) являются предметом активных исследований ввиду потенциального применения в таких областях, как фотовольтаика, биофотоника и оптосенсорика [1, 2]. Вследствие возможной генерации апконверсионной люминесценции использование комплексов оксидов иттербия, тулия, гольмия и других РЗЭ – перспективное и активно развивающееся направление исследований в области оптических преобразователей [3]. Так, формирование апконверсионной люминесценции в видимой области спектра при фотовозбуждении длинами волн ИК-диапазона позволяет применять РЗЭ в качестве активных кристаллов для лазерных сред. Для генерации люминесценции по механизму апконверсии необходимо фотовозбуждение донорно-акцепторной системы. Чаще всего в качестве донора выступает, например, оксид иттербия.

В настоящей работе проведено исследование оптических спектров отражения комплексов оксида тулия с донорными примесями – оксиды висмута и иттербия. Целью работы было установить спектральные изменения в спектрах отражения оксида тулия в видимом диапазоне длин.

ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ

1.1. Эксперимент

В работе исследуются следующие композитные составы оксидов: $\text{Tm}_2\text{O}_3/\text{Bi}_2\text{O}_3$, $\text{Tm}_2\text{O}_3/\text{Yb}_2\text{O}_3$. Оксиды висмута и иттербия были приготовлены методом высокотемпературного отжига в муфельной печи при 1100 °С по методике, подробно описанной в [4]. В процессе смешивания масса навески для каждого образца составляла $m=0,074$ г. В бинарной смеси компоненты смешивались в соотношении 1:1. Далее полученные образцы были перемешаны в ступке в следующих комплексах: Tm_2O_3 , $\text{Tm}_2\text{O}_3/\text{Bi}_2\text{O}_3$, Bi_2O_3 , $\text{Tm}_2\text{O}_3/\text{Yb}_2\text{O}_3$, Yb_2O_3 , $\text{Tm}_2\text{O}_3/\text{Yb}_2\text{O}_3/\text{Bi}_2\text{O}_3$.

Спектры отражения исследуемых сред измеряли на спектрофотометре фирмы Shimadzu (Япония). Рентгеноструктурный анализ был выполнен на дифрактометрической установке Дрон-3 (ООО Радикон).

1.2. Обсуждение результатов

В первой серии эксперимента были исследованы спектральные особенности состава оксидов тулия и висмута (рис. 1). Известно, что ионы тулия Tm^{3+} имеют богатую многоуровневую систему [5]. Рассмотрим, как меняются коэффициенты отражения для оксида висмута в результате взаимодействия бинарной смеси $\text{Tm}_2\text{O}_3/\text{Bi}_2\text{O}_3$ с падающим излучением видимого диапазона. Из рис. 1 видно, что на длине волны 350 нм коэффициент отражения Tm_2O_3 имеет минимум, равный 82 %, который соответствует переходу $^3\text{H}_6 \rightarrow ^1\text{D}_2$. У образцов Bi_2O_3 и $\text{Tm}_2\text{O}_3/\text{Bi}_2\text{O}_3$ минимум на длине волны 350 нм отсутствует. В видимой области излучения в комплексах с Tm_2O_3 на длинах волн 462 и 475 и 490 нм есть минимумы коэффициента отражения, равные 85–90 %. Данные минимумы соответствуют переходам с колебательных уровней основного состояния $^3\text{H}_6 \rightarrow ^1\text{G}_4$. Следовательно, комплекс $\text{Tm}_2\text{O}_3/\text{Bi}_2\text{O}_3$ в присутствии Tm_2O_3 позволяет увеличивать коэффициенты

отражения в видимой области. В красной и ИК-областях спектрального диапазона появляются минимумы на длинах волн 656 и 685 нм в комплексах с Tm_2O_3 , обусловленные переходами с основного уровня $^3\text{H}_6 \rightarrow ^3\text{F}_2$.

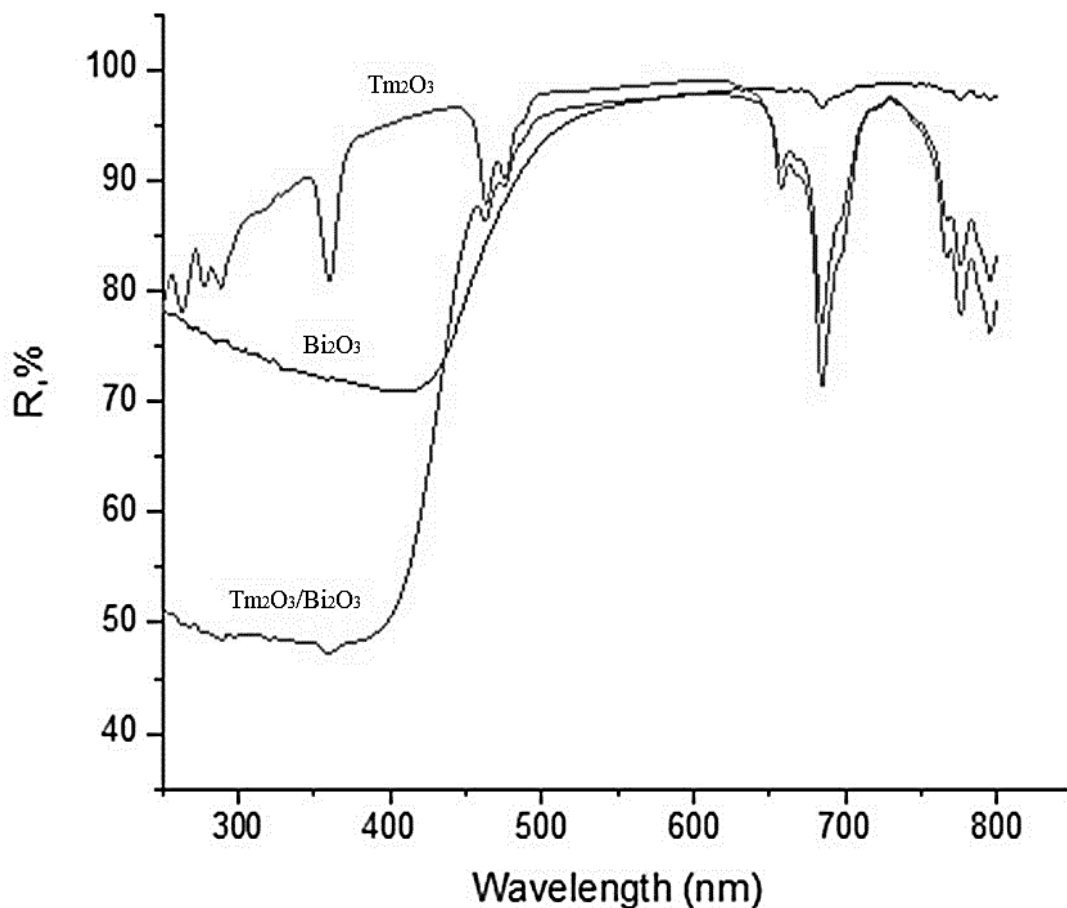


Рис. 1. Спектры отражения комплексов Bi_2O_3 , Tm_2O_3 , $\text{Tm}_2\text{O}_3/\text{Bi}_2\text{O}_3$
Fig. 1. Reflection spectra of the complexes Bi_2O_3 , Tm_2O_3 , $\text{Tm}_2\text{O}_3/\text{Bi}_2\text{O}_3$

Для одинарного оксида висмута характерно широкое поглощение в области 400 нм с коэффициентом отражения $R=70\%$.

В следующей серии эксперимента были исследованы спектры отражения комплексов оксида тулия с оксидом иттербия в сравнении со спектрами для одинарной смеси. Как видно из рис. 2, при добавлении оксида иттербия Yb_2O_3 происходит уменьшение коэффициента отражения комплекса $\text{Tm}_2\text{O}_3/\text{Yb}_2\text{O}_3$ для полос перехода в УФ и синей области спектра (350 ($^3\text{H}_6 \rightarrow ^1\text{D}_2$), 462, 476 нм ($^3\text{H}_6 \rightarrow ^1\text{G}_4$)). Вместе с тем можно отметить, что добавление оксида иттербия не изменяет значения коэффициентов отражения рассматриваемой системы в красной и ИК-области.

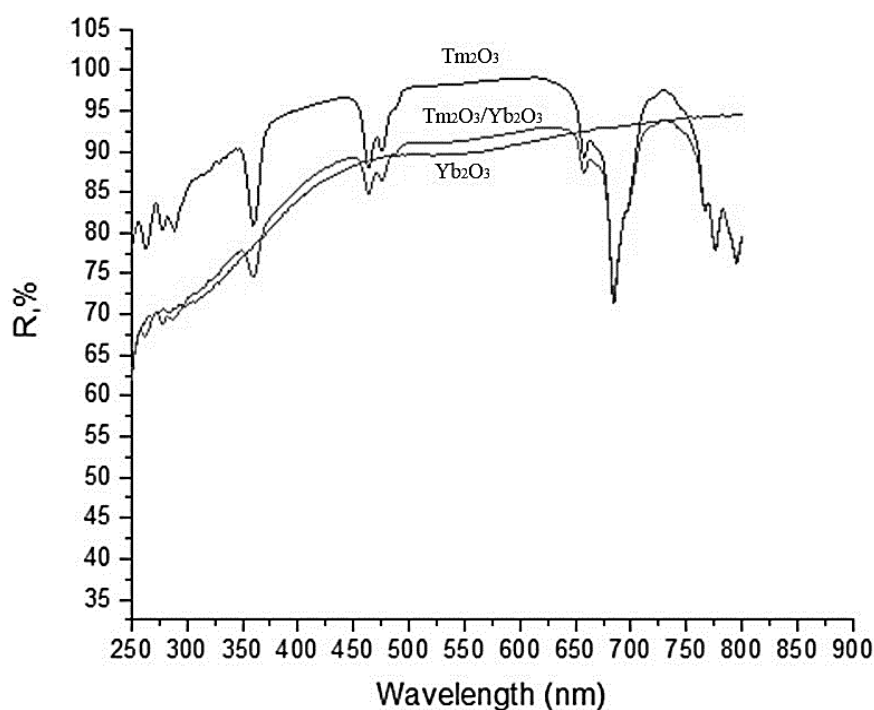


Рис. 2. Спектры отражения комплексов Tm_2O_3 , $\text{Tm}_2\text{O}_3/\text{Yb}_2\text{O}_3$, Yb_2O_3
 Fig. 2. Reflection spectra of the complexes Tm_2O_3 , $\text{Tm}_2\text{O}_3/\text{Yb}_2\text{O}_3$, Yb_2O_3

Примечательно, что синтезированная фаза оксида висмута Bi_2O_3 соответствует моноклинной симметрии [6].

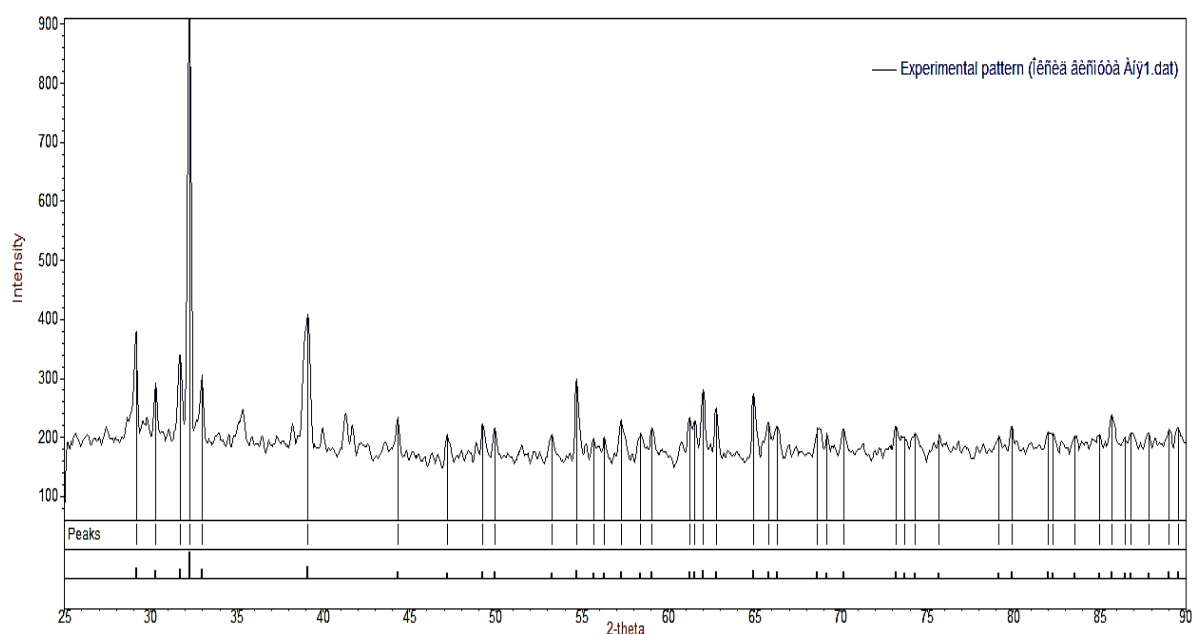


Рис. 3. Рентгенограмма оксида висмута
 Fig. 3. X-ray of bismuth oxide

Рассмотрим диаграмму энергетических уровней ионов изучаемой системы оксидов на рис. 4.

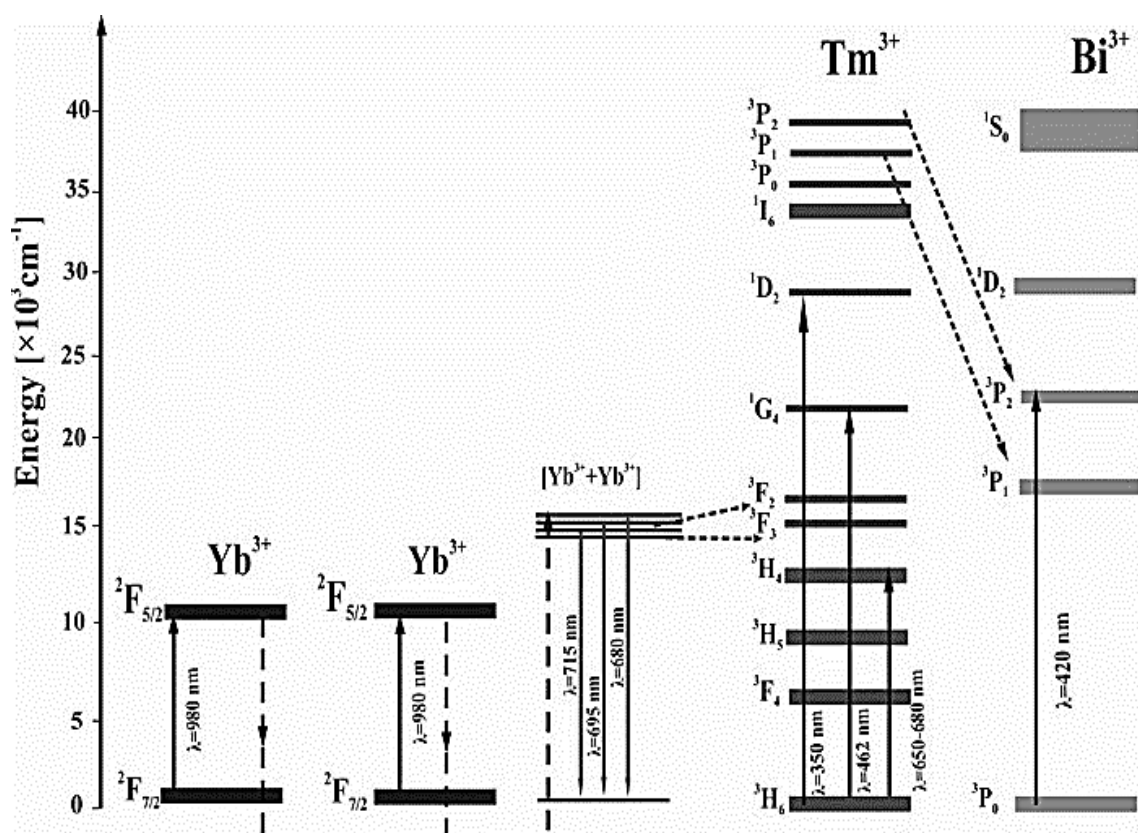


Рис. 4. Схема энергетических уровней системы
трехвалентных ионов Bi^{3+} , Tm^{3+} , Yb^{3+}

Fig. 4. Diagram of energy levels of the trivalent ion system Bi^{3+} , Tm^{3+} , Yb^{3+}

Полосы поглощения, экспериментально измеренные в настоящей работе, показаны сплошными черными стрелками. В результате поглощения различных длин волн в комплексах висмута с тулием и иттербия с тулием могут наблюдаться процессы переноса энергии электронного возбуждения, что может привести к возникновению эффектов фотолюминесценции. Возможные пути переноса энергии между взаимодействующими центрами показаны пунктирными линиями, в том числе с учетом апконверсионной люминесценции оксида иттербия в красной области спектра. Отметим, что в качестве донора переноса энергии в парных комплексах выступают иттербий или висмут.

Исследование процессов фотолюминесценции представляет собой большую практическую задачу и имеет огромное прикладное значение в областях создания фотовольтаических преобразователей и активных лазерных излучателей. Дальнейшие эксперименты будут связаны с установлением механизмов формирования фотолюминесценции в представленных комплексах и определением динамики длительности существования возбужденных состояний на основании спектрально-кинетических исследований.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Согласно полученным экспериментальным результатам было установлено, что присутствие оксида иттербия в смеси $\text{Tm}_2\text{O}_3/\text{Yb}_2\text{O}_3$ приводит к уменьшению коэффициента отражения оксида тулия в ультрафиолетовой области спектрального диапазона. Выяснилось, в комплексах с Tm_2O_3 на длинах волн 462 и 475 и 490 нм имеются минимумы коэффициента отражения, равные 85–90 %. Данные минимумы соответствуют переходам с колебательных уровней основного состояния $^3\text{H}_6 \rightarrow ^1\text{G}_4$. В красной и ИК-областях спектрального диапазона появляются минимумы на длинах волн 656 и 685 нм в комплексах с Tm_2O_3 , обусловленные переходами с основного уровня $^3\text{H}_6 \rightarrow ^3\text{F}_2$. Исходя из полученной рентгенограммы оксида висмута была установлена его синтезированная фаза, которая соответствует моноклинной симметрии.

Список источников

1. Direct and Feeder Vessel Photocoagulation of Retinal Angiomas with Dye Yellow Laser / Blodi C. F. [and etc.] // *Ophthalmology*. 1990. V. 97. N. 6. P. 791–797. URL: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/2374684/> (дата обращения: 12.09.2022).
2. Sadick N. S., Weiss R. The Utilization of a New Yellow Light Laser (578 nm) for the Treatment of Class I Red Telangiectasia of the Lower Extremities // *Dermatologic Surg.* 2002. V. 28. N. 1. P. 21–25. URL: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/11991264/> (дата обращения: 10.08.2022).
3. A new bismuth-doped fibre laser, emitting in the range 1625–1775 nm / Dianov E. M. [and etc.] // *Quantum Electron.* 2014. V. 44. N. 6. P. 503–504. URL: <https://opg.optica.org/ol/abstract.cfm?uri=ol-39-24-6927> (дата обращения 09.06.2022).
4. Оптические спектры излучения оксида висмута и иттербия в условиях ИК-возбуждения / Артамонов Д. А. [и др.] // *Известия КГТУ*. 2021. № 61. С. 95–104.
5. Energy levels and crystal-field analysis of Tm^{3+} in $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$ crystals / Kebali I. [and etc.] // *J. Lumin.* 2011. V. 131. N. 9. P. 2010–2015.
6. Preparation of PVC/ Bi_2O_3 composites and their evaluation as low energy X-Ray radiation shielding / Nunez-Briones A. G. [and etc.] // *Radiat. Phys. Chem.* 2021. V. 179. N. 6. P. 198.

References

1. Blodi C. F. [et al]. Direct and Feeder Vessel Photocoagulation of Retinal Angiomas with Dye Yellow Laser. *Ophthalmology*. 1990. Vol. 97, no. 6, pp. 791–797. Available at: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/2374684/> (Accessed 12 September 2022).
2. Sadick N. S., Weiss R. The Utilization of a New Yellow Light Laser (578 nm) for the Treatment of Class I Red Telangiectasia of the Lower Extremities. *Dermatologic Surg.* 2002. Vol. 28, no. 1, pp. 21–25. Available at: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/11991264/> (Accessed 10 August 2022).

3. Dianov E. M. [et al.]. A new bismuth-doped fibre laser, emitting in the range 1625–1775 nm. *Quantum Electron.* 2014. Vol. 44, no. 6, pp. 503–504. Available at: <https://opg.optica.org/ol/abstract.cfm?uri=ol-39-24-6927> (Accessed 09 June 2022).

4. Artamonov D. A. [et al.]. Opticheskie spektry oksida vismuta i itterbiya v IK oblasti [Optical emission spectra of bismuth and ytterbium oxide under IR-excitation conditions]. *Izvestiya KGTU.* 2021, no. 61, pp. 95–104.

5. Kebali I. [et al.]. Energy levels and crystal-field analysis of Tm³ in YAl₃(BO₃)₄ crystals. *J. Lumin.* 2011. Vol. 131, no. 9, pp. 2010–2015.

6. Nunez-Briones A. G. [et al.]. Preparation of PVC/Bi₂O₃ composites and their evaluation as low energy X-Ray radiation shielding. *Radiat. Phys. Chem.* 2021. Vol. 179, no. 6, p. 198.

Информация об авторах

Д. А. Артамонов – аспирант 2-го года обучения по направлению "Физика и астрономия / оптика"

А. В. Цибульникова – кандидат физико-математических наук, научный сотрудник

В. А. Слежкин – кандидат химических наук, доцент кафедры химии

Information about the authors

D. A. Artamonov – 2nd year PhD student of Physics and Astronomy/ Optics.

A. V. Tsibulnikova – PhD in Physico-mathematical sciences, researcher

V. A. Slezhkin – PhD in Chemistry, Assistant Professor of the Department of Chemistry

Статья поступила в редакцию 24.11.2022; одобрена после рецензирования 07.12.2022; принята к публикации 15.12.2022.

The article was submitted 24.11.2022; approved after reviewing 07.12.2022; accepted for publication 15.12.2022.