

Г.Е. Рачковская, Г.Б. Захаревич,
Е.В. Вилейшикова
(Минск, Беларусь)
С.Е. Кичанов (Дубна, Россия)

АП-КОНВЕРСИОННО ЛЮМИНЕСЦИРУЮЩАЯ СТЕКЛОКЕРАМИКА С НАНОКРИСТАЛЛАМИ $PbF_2:(Eu^{3+}, Yb^{3+}, Tm^{3+})$

Синтезирована и исследована прозрачная оксифторидная стеклокерамика, содержащая нанокристаллы $PbF_2:(Eu^{3+}, Yb^{3+}, Tm^{3+})$. Ап-конверсионная люминесценция наблюдалась при возбуждении в полосу поглощения иона иттербия Yb^{3+} . Структура кристаллических наночастиц в стеклокерамике изучена методом малоуглового рассеяния нейтронов.

Ключевые слова: оксифторидное стекло, люминесцирующая нано-стеклокерамика, ап-конверсия, ионы-активаторы, структура.

The transparent oxyfluoride glass-ceramics containing $PbF_2:(Eu^{3+}, Yb^{3+}, Tm^{3+})$ nanocrystals was synthesized and investigated. Up-conversion luminescence was observed upon excitation into the absorption band of the ion Yb^{3+} . The structure of crystalline nanoparticles in glass ceramics was studied by small-angle neutron scattering.

Keywords: oxyfluoride glass, luminescence nanoglass-ceramics, up-conversion, activator ions, structure.

Оптические стекломатериалы, активированные ионами редкоземельных элементов (РЗЭ), широко применяются в различных областях науки и техники, в частности, в качестве активных сред ап-конверсионных лазеров, оптических усилителей для волоконных телекоммуникационных систем, люминофоров, сенсоров, источников «белого» света и др. [1; 2].

Создание прозрачных люминесцирующих стеклокерамик, в которых формируется нанокристаллическая фаза, содержащая редкоземельные ионы, является в настоящее время наиболее простым и дешевым способом получения материалов с низкофононным спектром. Основой для получения таких стеклокерамик служат оксифторидные стеклянные матрицы, соактивированные ионами редкоземельных элементов (RE^{3+}).

В данной работе использовано сочетание трех ионов-активаторов: европия Eu^{3+} , иттербия Yb^{3+} и тулия Tm^{3+} , которыми активированы оксифторидные свинцово-силикатные стекла системы $SiO_2-PbO-PbF_2-CdF_2$. Синтез стеклянной матрицы осуществлялся в электрической силитовой печи, в корундовом тигле емкостью 0,25 мл при $950 \pm 50^\circ C$ с выдержкой при максимальной температуре в течение 30 мин. Готовая стекломасса выработывалась в металлическую форму с изготовлением образцов стекла, которые затем подвергались отжигу для снятия остаточных напряжений. Отжиг производился в муфельной печи в течение 3 ч при температуре $320-350^\circ C$ с последующим инерционным охлаждением. Результаты синтеза позволили заключить, что стекла, соактивированные указанными редкоземельными ионами, характеризуются высокой прозрачностью, гомогенностью и устойчивостью стеклообразного состояния.

Формирование нанокристаллической структуры в объеме стеклянной матрицы осуществлялось путем направленной кристаллизации исходного стекла. Разработан технологический режим кристаллизации стекла, при котором в результате термической обработки получена наноструктурированная прозрачная стеклокерамика. Температура термической обработки стекла, согласно данным дифференциальной сканирующей калориметрии (температура стеклования T_g), составляет $400^\circ C$ при длительности прогрева 45 ч. В результате термической обработки в стекле формируются наноразмерные кристаллы дифторида свинца PbF_2 , в кристаллическую решетку которых входят ионы редкоземельных элементов. Причем, как правило, катализаторами кристаллизации выступают ионы-активаторы RE^{3+} . Рентгенофазовый анализ подтверждает выделение нанокристаллов

PbF₂. На рисунке 1 представлена рентгенограмма прозрачной стеклокерамики с нанокристаллами PbF₂, содержащими три редкоземельных иона, а также показаны кристаллографические рефлексы номинально чистого «объемного» кристалла β-PbF₂ с параметром решетки $a = 5.940 \text{ \AA}$ (пространственная группа Fm3m). Дифракционные пики для стеклокерамики смещены относительно данных рефлексов, что указывает на искажение структуры кристалла, вызванное вхождением редкоземельных ионов в кристаллическую решетку β-PbF₂.

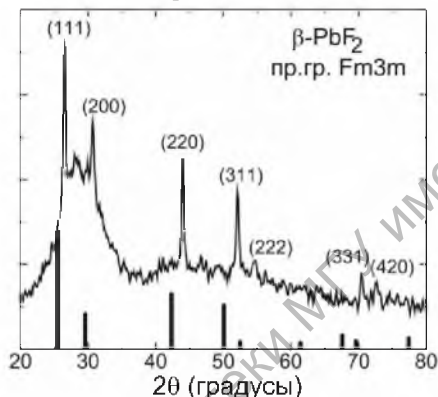


Рис. 1. Рентгенограмма прозрачной стеклокерамики с нанокристаллами PbF₂, содержащими редкоземельные ионы, вертикальные линии соответствуют рефлексам «объемного» кристалла β-PbF₂, цифры – индексам (hkl)

Ап-конверсионная люминесценция (АКЛ) в исследуемой прозрачной стеклокерамике наблюдалась при возбуждении в полосу поглощения (длина волны 960 нм) иона иттербия Yb³⁺ (${}^2F_{7/2} \rightarrow {}^2F_{5/2}$). Схемы механизмов ап-конверсионной люминесценции показаны на рисунке 2. Ап-конверсионное преобразование в исследуемых образцах осуществляется за счет кооперативного переноса энергии от пары возбужденных ионов иттербия Yb³⁺–Yb³⁺ в виртуальном состоянии с энергией $2E({}^2F_{5/2})$ к одному иону Eu³⁺, который возбуждается в состояние 5D_1 или 5D_2 (на рисунке отмечено *). В результате быстрой безызлучательной релаксации заселяется метастабильное состояние 5D_0 иона Eu³⁺, излучательные переходы из которого в более низколежащие состояния 7F_J ($J = 0-4$) ответственны за характерное красное свечение ионов Eu³⁺.

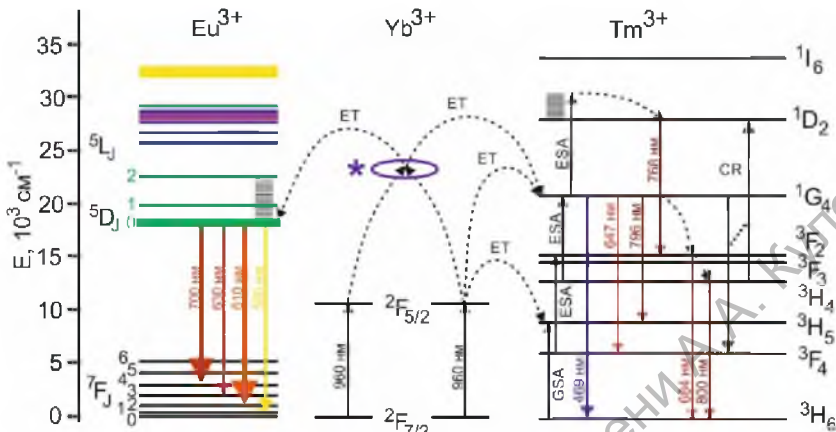


Рис. 2. Схемы механизмов ап-конверсии в образце, соактивированном ионами Eu^{3+} , Yb^{3+} , Tm^{3+}

Механизм возбуждения ап-конверсионной люминесценции ионов Tm^{3+} реализуется через последовательную сенсбилизацию и поглощение из возбужденного состояния. Последовательная сенсбилизация заключается в последовательном переносе энергии от иона-донора Yb^{3+} к иону-акцептору Tm^{3+} , в результате чего ион Tm^{3+} возбуждается в состояние ${}^3\text{H}_5$, а затем в состояния ${}^3\text{F}_3$, ${}^1\text{G}_4$ и ${}^1\text{D}_2$. При этом на каждом этапе последовательного возбуждения происходит колебательная релаксация в более низкоэнергетические состояния (${}^3\text{H}_4$, ${}^3\text{F}_4$). Ап-конверсионная люминесценция ионов Tm^{3+} покрывает синий диапазон видимой области спектра и возбуждается гораздо эффективнее красной АКЛ ионов Eu^{3+} . Рисунок 3 демонстрирует спектры ап-конверсионной люминесценции оксифторидного стекла и нанофазной стеклокерамики, возбуждаемых на длине волны ~ 960 нм в полосу поглощения ионов Yb^{3+} . Анализируя представленные спектры можно заключить, что люминесценция ионов Eu^{3+} наблюдается в этих образцах в виде полос в области 589 нм, 613 нм и 695 нм, соответствующих переходам из возбужденного метастабильного (долгоживущего) состояния ${}^5\text{D}_0$ в состояния ${}^7\text{F}_j$: (${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$), (${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$) и (${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$). Люминесценция ионов Tm^{3+} проявляется в виде интенсивной полосы в синей области спектра (474 нм) и полос сравнительно слабой интенсивности в красной (650 нм) и ближней ИК (~ 800 нм) областях спектра, которые соответствуют переходам иона Tm^{3+} ${}^1\text{G}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6$, ${}^3\text{F}_2 + {}^3\text{F}_3 \rightarrow {}^3\text{H}_4$ и ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6$. По отношению к АКЛ ионов Eu^{3+} люминесценция ионов Tm^{3+} оказывается доминирующей.

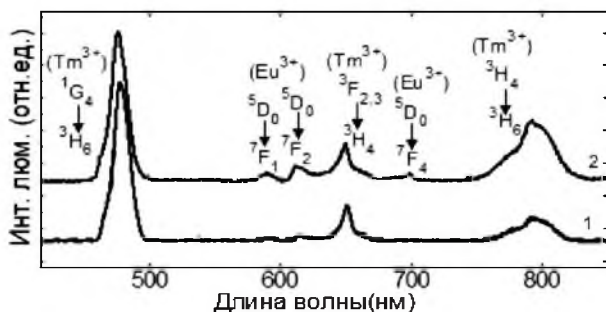


Рис. 3. Спектры АКЛ оксифторидного стекла (1) и нанофазной стеклокерамики (2), соактивированных ионами Eu^{3+} , Yb^{3+} , Tm^{3+}

Структура стеклокерамики исследована методом малоуглового рассеяния нейтронов (МУРН). На рисунке 4 приведены кривые МУРН для исходного стекла (1), стекла с ионами РЗЭ (2) и стеклокерамики, термообработанной при 400°C в течение 5 ч (3) и 15 ч (4).

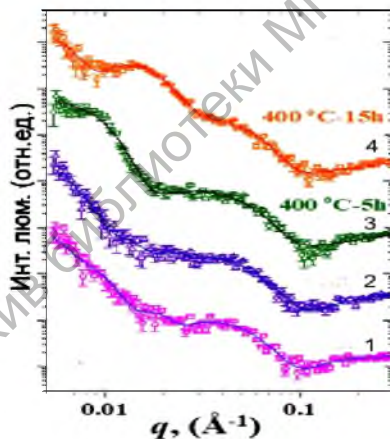


Рис. 4. Спектры МУРН стекол (1, 2) и стеклокерамики (3, 4)

Отличительной особенностью всех спектров МУРН является наличие широкого пика в диапазоне малых значений переданных импульсов $q \sim 0,04 \text{ \AA}^{-1}$. Этот широкий пик присутствует даже на спектре исходного стекла, что может указывать на наличие в стекле флуктуаций плотности. По отношению к АКЛ ионов Eu^{3+} люминесценция ионов Tm^{3+} оказывается доминирующей, причем эта тенденция сохраняется по мере выделения в

стеклокерамике нанокристаллической фазы PbF_2 [3]. При термообработке 400°C в течение 5 и 15 ч наблюдалось появление и смещение широкого пика в область низких $q < 0,01$. По-видимому, рассеяние нейтронов в этом случае происходит от люминесцирующих наночастиц фторида свинца и их кластеров.

Рассчитаны средние размеры люминесцентных наночастиц и флуктуаций плотности в стекле и стеклокерамике. Полученные структурные параметры приведены в таблице.

Структурные параметры люминесцентных наночастиц и флуктуаций плотности в исследуемых стеклах и стеклокерамике

Стекла и условия термообработки	R флуктуации плотности, нм	R наночастиц, нм
Стекло исходное	3,3 (7)	–
Стекло с ионами РЗЭ	3,4 (5)	32,4 (4)
Стеклокерамика $400^\circ\text{C}/5\text{ч}$	3,2 (2)	24,6 (3)
Стеклокерамика $400^\circ\text{C}/15\text{ч}$	3,5 (8)	19,5 (3)

Исследования показали, что в процессе термической обработки исходного стекла происходит кристаллизация наночастиц фторида свинца из концентрационных неоднородностей стекловидной матрицы. Именно кристаллические наночастицы фторида свинца являются хост-системами для редкоземельных элементов, что и обеспечивает формирование условий для ап-конверсионной люминесценции. Видимая ап-конверсионная люминесценция редкоземельных ионов формируется за счет кооперативного переноса энергии от пары возбужденных ионов иттербия Yb^{3+} к одному иону Eu^{3+} , $2\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ и процессов последовательной сенсбилизации от иона-донора Yb^{3+} к иону-акцептору Tm^{3+} в парах $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Tm}^{3+}$.

Литература

1. Желтая ап-конверсионная люминесценция прозрачной стеклокерамики с ионами эрбия / Г.Е. Рачковская [и др.] // Стекло и керамика. – 2014. – № 28. – С. 6–9.
2. Er^{3+} and Eu^{3+} containing transparent glass ceramics in the system $\text{PbGeO}_3\text{–PbF}_2\text{–CdF}_2$ / L. Bueno [et al] // J. Non-Cryst. Solid. – 1999. – Vol. 247. – P. 87–91.
3. Kichanov S.E., Kozlenko D.P., Gorshkova Yu.E., G.E. Rachkovskaya, G.B. Zakharevich, B.N. Savenko «Structural studies of nanoparticles doped with rare-earth ions in oxyfluoride lead-silicate glasses», Journal of Nanoparticle Research, 20, 54 (2018) <https://doi.org/10.1007/s11051-018-4156-z>