

### СТЕКЛОКЕРАМИКА С НАНОКРИСТАЛЛАМИ Er:PbF<sub>2</sub> ДЛЯ ЛЮМИНОФОРОВ ЖЕЛТО-ЗЕЛеноЙ ОБЛАСТИ СПЕКТРА

Дернович О.П.<sup>1</sup>, Лойко П.А.<sup>1</sup>, Юмашев К.В.<sup>1</sup>, Рачковская Г.Е.<sup>2</sup>, Захаревич Г.Б.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Белорусский национальный технический университет, Минск, Республика Беларусь

<sup>2</sup> Белорусский государственный технологический университет, Минск, Республика Беларусь

Получение новых люминофоров видимого диапазона света является актуальной задачей в настоящее время. Благодаря процессу ап-конверсии, в результате которого, после поглощения одним ионом двух и более фотонов с низкой энергией, происходит испускание фотона с более высокой энергией, свечение видимого диапазона можно получить при возбуждении люминофора инфракрасным излучением. Ап-конверсионные люминофоры широко используются как в промышленности, например, для повышения эффективности солнечных батарей [1], при производстве полупроводниковых лазерных диодов видимого диапазона [2], так и в медицине – в качестве биовизуализаторов для диагностики новообразований или для фотодинамической терапии [3].

В качестве объекта исследования данной работы выбрана оксифторидная стеклокерамика, активированная трехвалентными ионами эрбия Er<sup>3+</sup>, которые имеют развитую систему энергетических уровней, что способствует протеканию ап-конверсионных процессов. Оптически инертная матрица сочетает в себе привлекательные свойства фторидных и оксидных материалов, в частности, обладает низкой энергией фононов фторидов и выгодными механическими характеристиками [4].

В настоящей работе прозрачная стеклокерамика получена вторичной термической обработкой при температуре 350°C на протяжении 30 ч стекла, синтезированного в системе SiO<sub>2</sub>-PbO-PbF<sub>2</sub> и допированного оксидом эрбия Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (х.ч., в количестве 0.1 мол%). Образование нанокристаллической фазы дифторида свинца Er:PbF<sub>2</sub> подтверждено на основе рентгенофазового анализа (РФА). Диаметр формируемых кристаллов, рассчитанный по формуле Шеррера, составляет 8.5±0.5 нм, параметр решетки равен 5.810 Å. Образцы представляют собой прозрачные плоские полированные пластины толщиной 2 мм розоватого цвета, обладающие высокой оптической однородностью.

Возбуждение ап-конверсионной люминесценции в образце осуществлялось сфокусированным излучением InGaAs лазерного диода на длине волны ~960 нм. Структура используемой для возбуждения ап-конверсионной люминесценции полосы поглощения, соответствующей переходам из основного состояния иона эрбия <sup>4</sup>I<sub>15/2</sub> в возбужденное <sup>4</sup>I<sub>11/2</sub>, приведена на рисунке 1.

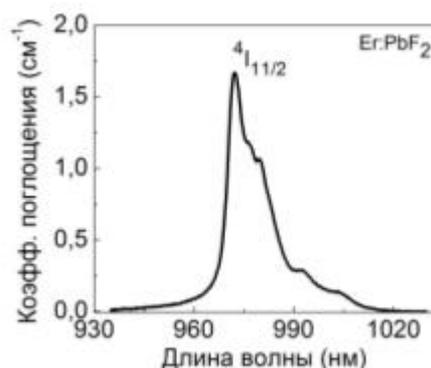


Рисунок 1 – Структура полосы поглощения, используемой для возбуждения люминесценции

В спектре ап-конверсионной люминесценции образца (рисунок 2) можно выделить полосы, связанные с переходами в основное энергетическое состояние трехвалентного иона эрбия из следующих возбужденных: <sup>2</sup>H<sub>11/2</sub> (522 нм), <sup>4</sup>S<sub>3/2</sub> (540 нм), <sup>4</sup>F<sub>9/2</sub> (670 нм), <sup>4</sup>I<sub>9/2</sub> (800 нм). Наиболее интенсивная полоса соответствует красной области спектра, следующая за ней – зеленой, общий цвет свечения образца – желто-зеленой. Структурирование полос подтверждает образование кристаллической фазы.

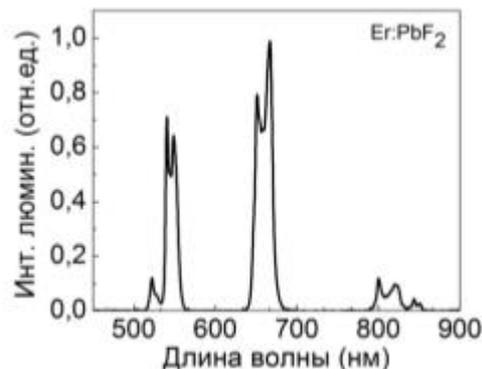


Рисунок 2 – Спектр ап-конверсионной люминесценции стеклокерамики

Кроме того, была зарегистрирована люминесценция образца в более коротковолновой области спектра, вплоть до ультрафиолетовой. Ее спектр приведен на рисунке 3. Три наиболее интенсивные полосы соответствуют переходам <sup>4</sup>G<sub>11/2</sub> → <sup>4</sup>I<sub>15/2</sub> (385 нм), <sup>2</sup>H<sub>9/2</sub> → <sup>4</sup>I<sub>15/2</sub> (410 нм), <sup>4</sup>F<sub>3/2</sub> → <sup>4</sup>I<sub>15/2</sub> (450 нм), <sup>4</sup>F<sub>5/2</sub> → <sup>4</sup>I<sub>15/2</sub> (455 нм), осуществляемым с высоколежащих уровней энергии иона эрбия, для заселения которых требуется, как правило, три фотона излучения накачки. На-

блюдение достаточно интенсивной люминесценции в данном диапазоне спектра возможно в стеклокерамике благодаря высокой локальной концентрации ионов эрбия, которые входят в состав низкофононной нано-кристаллической фазы.

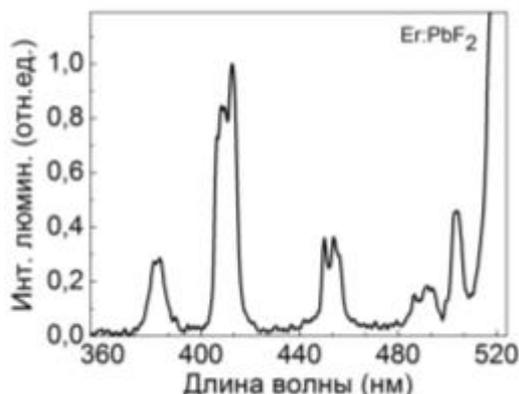


Рисунок 3 – Спектр ап-конверсионной люминесценции стеклокерамики в УФ области спектра.

Для определения количества фотонов  $n$ , участвующих в ап-конверсионном преобразовании, можно использовать зависимость интенсивности ап-конверсионной люминесценции  $I_{UCL}$  от мощности возбуждающего излучения  $P$ , так как она описывается формулой  $I_{UCL} \sim P^n$ . Коэффициент наклона зарегистрированных зависимостей (рисунок 4) равен  $\sim 2$  для переходов, осуществляемых с уровней  $^2H_{11/2}$ ,  $^4S_{3/2}$ ,  $^4F_{9/2}$ , то есть для их заселения необходимо поглотить энергию двух фотонов возбуждения.

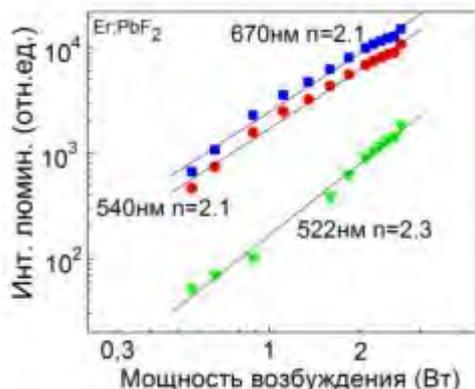


Рисунок 4 – Зависимость интенсивности люминесценции от мощности возбуждения.

На схеме энергетических уровней иона  $Er^{3+}$  (рисунок 5), положение которых рассчитано по спектру поглощения материала, указаны возможные механизмы ап-конверсионного преобразования. При заселении более высоколежащих возбужденных состояний иона протекают следующие процессы: поглощение из основного состояния (GSA), поглощение из возбужденного

состояния (ESA), перенос энергии между двумя близкорасположенными ионами (ET) и кросс-релаксация (CR).

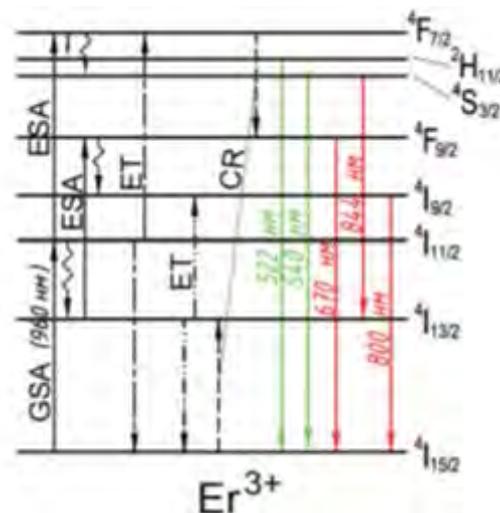


Рисунок 5 – Схема энергетических уровней иона  $Er^{3+}$  с возможными механизмами ап-конверсии.

На основе спектров ап-конверсионной люминесценции, были рассчитаны цветовые характеристики свечения стеклокерамики в цветовой координатной системе CIE 1931: координаты цветности ( $x=0.268$ ;  $y=0.708$ ), доминантная длина волны свечения  $\lambda_d = 559$  нм, чистота цвета  $p_e = 0.99$ .

Таким образом, исследуемая оксифторидная стеклокерамика с нанокристаллами  $Er:PbF_2$ , обладает хорошими спектроскопическими свойствами, имеет интенсивную ап-конверсионную люминесценцию в видимом диапазоне спектра при возбуждении коммерчески доступными лазерными диодами, то есть является перспективным материалом для производства люминофоров.

1. Huang, X. Enhancing solar cell efficiency: the search for luminescent materials as spectral converters / X. Huang, S. Han, W. Huang // Chem. Soc. Rev. – 2013. – № 42. – P. 173-201.
2. Setlur, A.A., Phosphors for LED-based Solid-State Lighting / A.A. Setlur // The Electrochemical Society. – 2009. – Winter. – P. 32 – 36.
3. Wang, F. Upconversion nanoparticles in biological labeling, imaging, and therapy / F.Wang, D. Banerjee, Y. Liu // The Royal Society of Chemistry. – 2010. – № 135. – P. 1839 – 1854.
4. Zhang, J. Evolution of Strong Red Upconversion Luminescence in  $Er^{3+}$ -Containing Oxy-Fluoride Glass and Glass-Ceramics / J. Zhang, Ch. Liu, J. Heo // J. Am. Ceram. Soc. – 2014. – № 97. – P. 789–792.