
**СПЕКТРОСКОПИЯ
КОНДЕНСИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ**

УДК 535.372, 666.1

**СИНТЕЗ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПРОЗРАЧНОЙ
СТЕКЛОКЕРАМИКИ С НАНОКРИСТАЛЛАМИ Eu,Yb:PbF₂**

© 2015 г. П. А. Лойко*, Г. Е. Рачковская**, Г. Б. Захаревич**, К. В. Юмашев*

* Центр оптических материалов и технологий, Белорусский национальный технический университет, 220013 Минск, Беларусь

** Белорусский государственный технологический университет, 220050 Минск, Беларусь

E-mail: rach_halina@mail.ru

Поступила в редакцию 28.03.2014 г.

В окончательной редакции 08.07.2014 г.

Синтезирована прозрачная оксифторидная стеклокерамика, содержащая нанокристаллы Eu,Yb:PbF₂ (средний диаметр 6.5 нм), путем вторичной термической обработки исходного стекла системы SiO₂–PbO–PbF₂–CdF₂, допированного YbF₃ (1 мол. %) и Eu₂O₃ (1 мол. %), и исследованы ее оптическое поглощение и ап-конверсионная люминесценция. При возбуждении на длине волны 960 нм излучением лазерного диода получено интенсивное оранжевое свечение (цветовые координаты (по CIE) $x = 0.602, y = 0.398$).

DOI: 10.7868/S0030403415020129

ВВЕДЕНИЕ

Прозрачные оксифторидные стеклокерамики, содержащие ионы редкоземельных элементов (РЗЭ), перспективны для создания на их основе люминофоров, преобразующих инфракрасное (ИК) излучение лазерных диодов в видимый свет [1]. Хорошие излучательные свойства таких материалов связаны с тем, что ионы РЗЭ главным образом локализованы в пределах фторидных нанокристаллов вида MF₂ (M = Cd, Pb, Ca), LnF₃ или NaLnF₄ (Ln = Gd, Y, Lu) [2], которые характеризуются низкой энергией фононов кристаллической решетки [3], что подразумевает подавление процессов безызлучательной релаксации. Кроме того, в пределах нанокристаллов может достигаться высокая локальная концентрация ионов РЗЭ. Это приводит к сокращению расстояний между излучающими центрами и, как следствие, усилению процессов переноса энергии, ответственных за увеличение интенсивности люминесценции. Оксифторидные стеклокерамики также характеризуются хорошими механическими и тепловыми свойствами, которые определяются оксидной остаточной стеклофазой [1–3]. Синтез таких материалов осуществляется по традиционной стекольной технологии с последующей вторичной термической обработкой, обеспечивающей формирование нанокристаллической фазы и сохранение высоких оптических свойств.

Применение оксифторидных стеклокерамик в качестве люминофоров связано с механизмом ап-конверсионного преобразования, при котором

поглощение двух или более фотонов ИК излучения приводит к испусканию одного фотона в видимом диапазоне [4]. Наиболее изучена зеленая ап-конверсионная люминесценция ионов эрбия Er³⁺ и гольмия Ho³⁺ и синяя люминесценция ионов тулия Tm³⁺ [5, 6]. Для улучшения излучательных свойств стеклокерамики исходное стекло зачастую дополнительно допируется иттербием, выступающим в роли сенсбилизатора (ионы Yb³⁺ обеспечивают высокое поглощение ИК излучения и перенос энергии к люминесцирующим ионам РЗЭ) [7]. Высокая эффективность данного процесса обеспечивается близостью энергий верхнего возбужденного уровня ²F_{5/2} иона Yb³⁺ и возбужденных уровней ионов Er³⁺ (⁴I_{11/2}), Tm³⁺ (³H₄) или Ho³⁺ (³I₅).

В то же время ряд ионов (Eu³⁺, Pr³⁺) не имеют возбужденных состояний, близких по энергии к состоянию ²F_{5/2}(Yb³⁺). При этом известно, что в стеклах, содопированных иттербием и европием, возможна реализация более сложного, так называемого кооперативного, переноса энергии от пар Yb³⁺–Yb³⁺ к ионам Eu³⁺. В частности, известны Yb,Eu-содопированные оксифторидные боратные и теллуридные стекла систем H₃BO₃–BaF₂ и TeO₂–BaF₂, силикатные золь-гель стекла [8–10]. Недостатком данных материалов являлось существенное влияние примесных ионов Er³⁺ и синей кооперативной люминесценции ионов Yb³⁺ (~510 нм), связанной с их кластеризацией, на цветовые характеристики люминесценции. Сле-

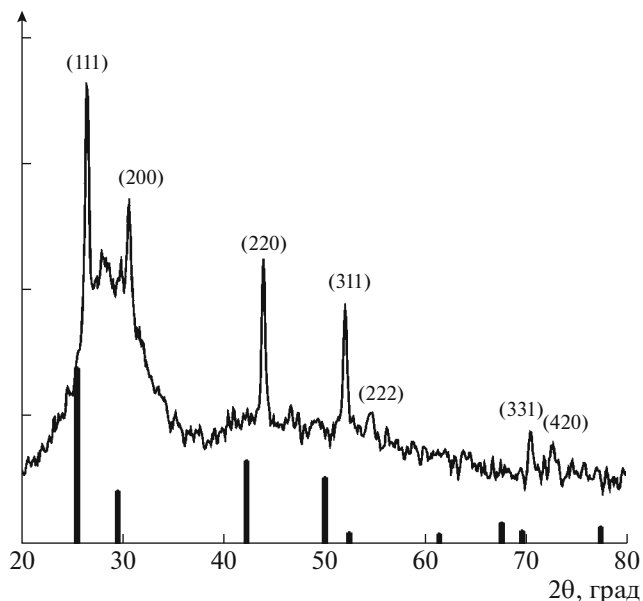


Рис. 1. Рентгенограмма прозрачной стеклокерамики с нанокристаллами Eu, Yb:PbF_2 , вертикальные линии соответствуют рефлексам “объемного” кристалла $\beta\text{-PbF}_2$, цифры – индексам (hkl) , пр. группа $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$.

дует ожидать, что улучшение излучательных свойств Yb, Eu -содопированных материалов будет достигнуто в нанофазных стеклокерамиках.

Оптические свойства оксифторидных стекол системы $\text{SiO}_2\text{-PbF}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZnF}_2\text{-CdF}_2\text{-YF}_3$ и прозрачных стеклокерамик на их основе, содержащих нанокристаллы PbF_2 , исследовались ранее в работах [11–14]. В частности, наиболее активно исследовались свойства ионов эрбия Er^{3+} [11] (в том числе при их сенсбилизации ионами иттербия Yb^{3+} [13]), была получена информация об оптическом поглощении, ИК и ап-конверсионной люминесценции. Были синтезированы стеклокерамики с нанокристаллами Eu:PbF_2 для применения в красных люминофорах [14].

Настоящая работа посвящена синтезу и исследованию оптических свойств прозрачной стеклокерамики, содержащей нанокристаллы фторида свинца с ионами иттербия и европия, Eu, Yb:PbF_2 , в которой в отличие от упомянутых выше стеклокерамик реализуется механизм ап-конверсионного преобразования через кооперативный перенос энергии от пар ионов Yb^{3+} к ионам Eu^{3+} . Кроме того, предложен новый химический состав стеклянной матрицы, синтезированный на основе стеклообразующей системы $\text{SiO}_2\text{-PbO-PbF}_2\text{-CdF}_2$, что позволило снизить температуру синтеза стекла на $100\text{--}150^\circ\text{C}$ по сравнению с указанными работами [11, 12], где она составляла $\sim 1050^\circ\text{C}$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходное стекло было синтезировано в системе $\text{SiO}_2\text{-PbO-PbF}_2\text{-CdF}_2$. Основная матрица стекла была соактивирована оксидом европия Eu_2O_3 (1 мол. %) и фторидом иттербия YbF_3 (1 мол. %). Синтез стекла осуществлялся при температуре $900 \pm 50^\circ\text{C}$ в корундовых тиглях объемом 25 мл в электрической печи на воздухе в течение 0.5 ч. Готовая стекломасса выработывалась на гладкую металлическую поверхность, после чего стекло подвергалось отжигу при температуре $\sim 300^\circ\text{C}$ и инерционно охлаждалось до комнатной температуры. РФА подтвердил аморфную природу исходного стекла. Для формирования нанокристаллов Eu, Yb:PbF_2 исходное стекло подвергалось вторичной термической обработке при температуре 420°C течение 10 ч. Полученные прозрачные образцы без признаков опалесценции имели желтоватый оттенок.

Рентгенограммы образцов стеклокерамики были получены на приборе D8 Advance Bruker AXS ($\text{CuK}\alpha$ -линия). Показатель преломления на длине волны 650 нм был определен иммерсионным методом, плотность – гидростатическим методом. Температурный коэффициент линейного расширения (ТКЛР) измерялся на горизонтальном dilatометре Netzsch 402PC. Микротвердость стекол определялась на микротвердометре Microhardness tester 4011/402MVD. Для исследования оптических свойств использовались тонкие (3 мм) полированные пластинки из полученной стеклокерамики и исходного стекла. Спектры поглощения измерены на спектрофотометре Varian CARY-5000. Спектры люминесценции были зарегистрированы методом синхронного детектирования при помощи монохроматора МДР-23 и чувствительного фотоприемника Hamamatsu C1680-01.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Рентгенограмма полученной прозрачной стеклокерамики приведена на рис. 1. Рентгенофазовый анализ подтверждает выделение при термообработке исходного стекла наноразмерных кристаллов PbF_2 , средний диаметр которых, рассчитанный по формуле Шеррера, равен 6.5 ± 0.5 нм. На рис. 1 вертикальными линиями показаны кристаллографические рефлексы “объемного” кристалла PbF_2 (параметр решетки $a = 5.940 \text{ \AA}$). Дифракционные пики для стеклокерамики смещены относительно данных рефлексов, что указывает на искажение структуры кристалла (уменьшение параметра решетки до $a = 5.815 \text{ \AA}$). Такое искажение может быть связано с образованием твердого раствора $\text{PbF}_2\text{-CdF}_2$ или с входением ионов РЗЭ в твердый раствор $(\text{Yb, Eu})\text{OF-PbF}_2$. В обоих случаях будет происхо-

Основные свойства прозрачной оксифторидной стеклокерамики с нанокристаллами Eu, Yb:PbF₂

Свойство	Значение
Режим термической обработки, °С/ч	420/10
Плотность, ρ, кг/м ³	5260
ТКЛР, α × 10 ⁷ , К ⁻¹	103
Показатель преломления, n	1.60
Микротвердость, H, МПа	3553.9
Ширина запрещенной зоны, E _g , эВ	3.58
Средний размер нанокристаллов Eu, Yb:PbF ₂ , D, нм	6.5
Параметр кристаллической решетки Eu, Yb:PbF ₂ , a, Å	5.815
Коэффициент поглощения на длине волны 960 нм, α _{abs} , см ⁻¹	0.7
на длине волны 394 нм, α _{abs} , см ⁻¹	3.9
Цвет свечения (по CIE)	Оранжевый

дить уменьшение параметра решетки *a*, поскольку ионные радиусы Cd²⁺ и трехвалентных ионов РЗЭ меньше ионного радиуса Pb²⁺.

Следует отметить, что во фторидных стеклах, допированных фторидами (РЗЭ)F₃, при термической обработке стекла происходит образование твердого раствора (РЗЭ)F₃–PbF₂. Однако для оксифторидных матриц или при введении ионов

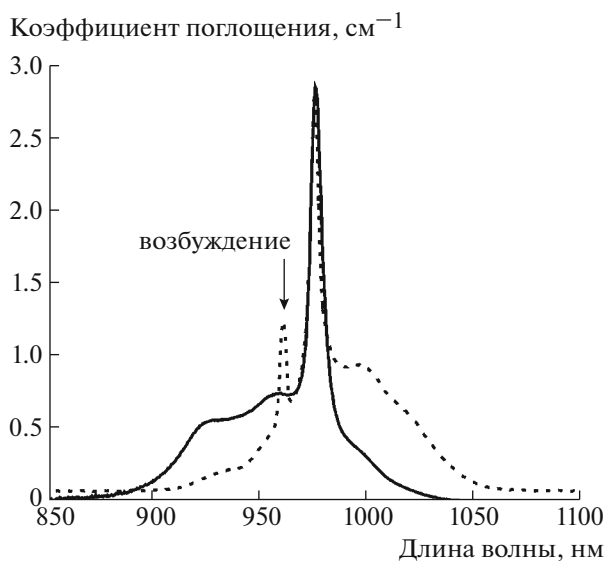


Рис. 2. Спектр поглощения (сплошная линия) и люминесценции (штриховая линия) ионов Yb³⁺ в прозрачной стеклокерамике.

РЗЭ в виде оксидов (РЗЭ)₂O₃ более вероятно формирование твердого раствора (РЗЭ)OF–PbF₂, который также удовлетворяет условию локальной компенсации заряда [15].

Для исследованной стеклокерамики более вероятным представляется образование именно твердого раствора (Yb, Eu)OF–PbF₂. Действительно, показано, что при малой концентрации CdF₂ по отношению к PbF₂ в шихте (в нашем случае 10 и 30 мол. %, т.е. 1:3), сегрегацией кадмия в нанокристаллы PbF₂ можно пренебречь [16]. Кроме того, усиление экзотермического пика на кривых дифференциальной сканирующей калориметрии при допировании стекла РЗЭ указывает на то, что ионы РЗЭ выступают в качестве зародышей кристаллизации [15].

Основные свойства синтезированной стеклокерамики — плотность, ТКЛР, микротвердость, показатель преломления, ширина запрещенной зоны (определяющая прозрачность в УФ области спектра), параметры нанокристаллов PbF₂, коэффициент поглощения на длинах волн 960 и 394 нм, а также цвет свечения (согласно Commission Internationale de l'Éclairage, CIE) приведены в таблице.

Спектр поглощения ионов Yb³⁺ (переход ²F_{7/2} → ²F_{5/2}) в прозрачной стеклокерамике показан на рис. 2. Пиковый коэффициент поглощения α на длине волны 975.7 нм равен 2.8 см⁻¹. Однако малая ширина на полувысоте для данного пика, FWHM = 6.0 нм, не позволяет в полной мере использовать высокое пиковое поглощение при возбуждении люминесценции лазерными диодами InGaAs в силу температурного изменения длины волны их выходного излучения. Поэтому более подходящей является накачка в области ~960 нм, где коэффициент поглощения практически не зависит от длины волны излучения (α = 0.7 см⁻¹), и для образца толщиной *t* = 3 мм поглощение составляет около 90%. Штриховая линия на рис. 2 соответствует спектру люминесценции ионов иттербия.

Вхождение ионов европия в нанокристаллы PbF₂ подтверждается структурированием их полос поглощения (рис. 3). На рисунке сплошная и штриховая линии соответствуют прозрачной стеклокерамике и исходному стеклу. Наиболее интенсивной является полоса в области 394 нм, связанная с переходом из основного состояния ⁷F₀ в возбужденное состояние ⁵L₆. Термическая обработка приводит к расщеплению данной полосы на два пика (расщепление ~50 см⁻¹) и существенному увеличению пикового поглощения, от 2.2 до 4.0 см⁻¹. Данная полоса может использоваться для прямого возбуждения люминесценции ионов Eu³⁺ при помощи лазерных диодов InGaN. Менее интенсивные полосы поглощения в обла-

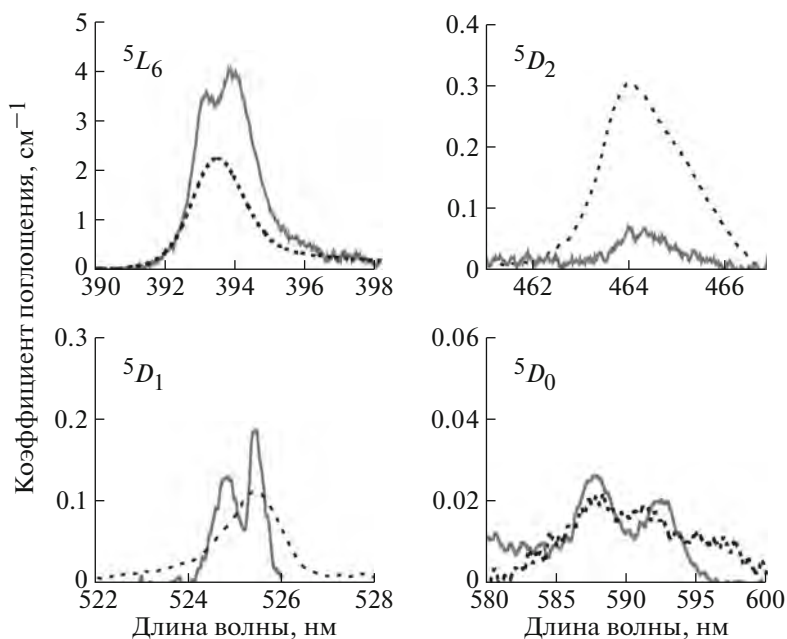


Рис. 3. Спектр поглощения ионов Eu^{3+} в исходном стекле (штриховая линия) и прозрачной стеклокерамике (сплошная линия).

сти 525 нм (переход ${}^7F_1 \rightarrow {}^5D_1$) и 590 нм (переход ${}^7F_1 \rightarrow {}^5D_0$) также расщепляются, сужаются и возрастают по интенсивности. Полоса в области 464 нм (переход ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$), напротив, существенно убывает по интенсивности. Указанные изменения в спектре поглощения свидетельствуют о

том, что большая часть ионов Eu^{3+} встраивается в кристаллическую решетку PbF_2 .

Спектр ап-конверсионной люминесценции ионов европия в прозрачной стеклокерамике при возбуждении в полосу поглощения ионов иттербия (длина волны 960 нм) показан на рис. 4. Полосы в областях 575, 589, 613, 648 и 695 нм соответствуют переходам из возбужденного метастабильного (долгоживущего) состояния 5D_0 иона Eu^{3+} в состояния 7F_J ($J=0-4$). Положение данных полос соответствует свечению ионов Eu^{3+} при их прямом возбуждении на длине волны 394 нм [17]. Это позволяет предположить, что возбуждение ионов Eu^{3+} происходит через механизм кооперативного переноса энергии [18]. При этом после поглощения парой близко расположенных ионов Yb^{3+} двух фотонов на длине волны 960 нм образуется возбужденная пара $\text{Yb}^{3+}-\text{Yb}^{3+}$ в промежуточном “виртуальном” состоянии с энергией $2E({}^2F_{5/2})$. Затем происходит передача энергии электронного возбуждения от данной пары к соседнему одиночному иону Eu^{3+} , который переходит в состояние 5D_1 или 5D_0 . После этого наблюдается излучательная релаксация ионов Eu^{3+} из состояния 5D_0 в более низколежащие состояния 7F_J . Это, в свою очередь, подтверждает встраивание ионов Yb^{3+} в нанокристаллы PbF_2 .

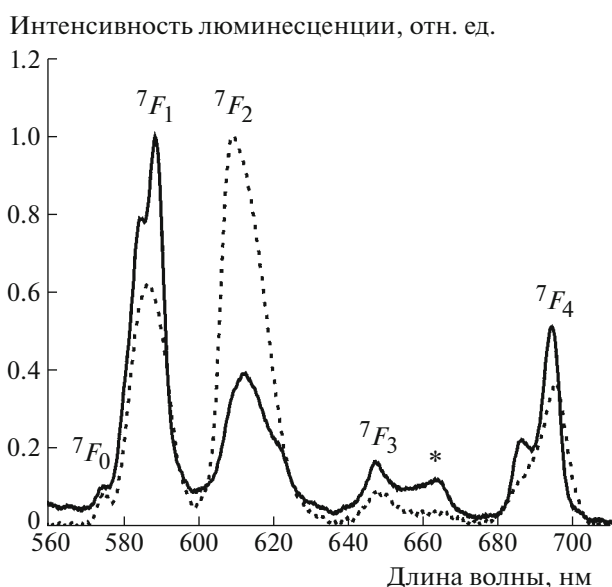


Рис. 4. Спектр ап-конверсионной люминесценции ионов Eu^{3+} в исходном стекле (штриховая линия) и прозрачной стеклокерамике (сплошная линия), длина волны возбуждения – 960 нм.

Для полученной стеклокерамики исследована также зависимость интенсивности люминесцен-

ции I_{UCL} на длинах волн 589, 613 и 695 нм от мощности возбуждения P . Данная зависимость имеет степенной характер, $I_{\text{UCL}} \sim P^n$ (коэффициент n , определяющий наклон данной зависимости в \log - \log -масштабе, равен 2.1 ± 0.1). Это подтверждает двухфотонный механизм возбуждения ап-конверсионной люминесценции.

На рис. 4 штриховой линией для сравнения показан спектр ап-конверсионной люминесценции исходного стекла (оба спектра нормированы). Видно, что наиболее существенным отличием спектров стеклокерамики и стекла является “перераспределение” интенсивности полос в области 589 и 613 нм. Это связано с тем, что переход ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ является гиперчувствительным к локальному окружению ионов Eu^{3+} — он преобладает над переходом ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ в материалах без центра инверсии (в нашем случае аморфном стекле). В кристаллах с центром инверсии, какими в нашем случае являются кубические нанокристаллы PbF_2 (пространственная группа $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$), интенсивность перехода ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$, напротив, выше. Численной мерой данного различия является параметр асимметрии R , определяющий отношение интегральной интенсивности полос, связанных с переходами ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ и ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ [18]. Для исходного стекла $R = 1.9$, а для полученной наностеклокерамики $R = 0.6$. Изменение параметра асимметрии, а также расщепление полос люминесценции в области 589 нм (значение расщепления 100 см^{-1} , что соответствует данным для нанокристаллов $\text{Eu}:\text{PbF}_2$ [19]) также подтверждают встраивание ионов Eu^{3+} в кристаллическую решетку PbF_2 .

Изменение спектра ап-конверсионной люминесценции определяет изменение цвета свечения исследуемых образцов — цветовые координаты CIE для стекла $x = 0.631$, $y = 0.369$ (цвет свечения — оранжево-красный), для прозрачной стеклокерамики $x = 0.602$, $y = 0.398$ (цвет свечения — оранжевый).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Синтезирована ап-конверсионно люминесцирующая прозрачная стеклокерамика на основе оксифторидного стекла системы SiO_2 - PbO - PbF_2 - CdF_2 , допированного европием и иттербием. Показано, что в процессе термической обработки исходного стекла в стеклянной матрице формируются нанокристаллы фторида свинца PbF_2 со средним диаметром 6.5 нм. На основании уменьшения параметра кристаллической решетки нанокристаллов, структурирования полос поглощения ионов Eu^{3+} , изменения параметра

асимметрии R в спектре люминесценции и наблюдаемой ап-конверсионной люминесценции подтверждено встраивание ионов Eu^{3+} и Yb^{3+} в нанокристаллическую фазу фторида свинца, $\text{Eu}, \text{Yb}:\text{PbF}_2$. При возбуждении лазерным диодом InGaAs на длине волны 960 нм получено интенсивное оранжевое свечение (цветовые координаты по CIE $x = 0.602$, $y = 0.398$), связанное с ап-конверсионной люминесценцией ионов Eu^{3+} . Установлен механизм ап-конверсионного преобразования в нанокристаллах $\text{Eu}, \text{Yb}:\text{PbF}_2$, связанный с кооперативным переносом энергии от пар Yb^{3+} - Yb^{3+} к ионам Eu^{3+} через промежуточное “виртуальное” состояние с энергией $2E({}^2F_{5/2})$. Разработанная стеклокерамика перспективна для использования в качестве люминофора, так как обладает способностью преобразовывать инфракрасное лазерное излучение в видимое насыщенно-оранжевое.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Dejneka M.J.* // J. Non-Cryst. Solids. 1998. V. 239. P. 149–155.
2. *Takahashi M., Izuki M., Kanno R., Kawamoto Y.* // J. Appl. Phys. 1998. V. 83. P. 3920–3922.
3. *Kawamoto Y., Kanno R., Qiu J.* // J. Mater. Sci. 1998. V. 33. P. 63–67.
4. *Auzel F.* // J. Lumin. 1990. V. 45. P. 341–345.
5. *Ye S., Zhu B., Luo J., Chen J., Lakshminarayana G., Qiu, J.* // Opt. Express. 2008. V. 16. P. 8989–8994.
6. *Qui J., Kawamoto Y., Zhang J.* // J. Appl. Phys. 2002. V. 92. P. 5163–5168.
7. *Wang Y., Ohwaki J.* // Appl. Phys. Lett. V. 63. P. 3268–3270.
8. *Dwivedi Y., Thakur S.N., Rai S.B.* // Appl. Phys. B. 2007. V. 89. P. 45–51.
9. *Dwivedi Y., Rai A., Rai S.B.* // J. Luminesc. 2009. V. 129. P. 629–633.
10. *Maciel G.S., Biswas A., Prasad P.N.* // Opt. Commun. 2000. V. 178. P. 65–69.
11. *Асеев В.А., Голубков В.В., Клементьева А.В., Колобкова Е.В., Никоноров Н.В.* // Опт. и спектр. 2009. Т. 106. № 5. С. 770–775.
12. *Асеев В.А., Варакса Ю.А., Клементьева А.В., Колобкова Е.В., Никоноров Н.В., Синицын Г.В., Ходасевич М.А.* // Опт. и спектр. 2010. Т. 108. № 5. С. 763–770.
13. *Асеев В.А., Колобкова Е.В., Москалева К.С., Некрасова Я.А., Никоноров Н.В., Нурьев Р.К.* // Опт. и спектр. 2013. Т. 114. № 1. С. 108–113.
14. *Асеев В.А., Колобкова Е.В., Некрасова Я.А., Никоноров Н.В., Рохмин А.С.* // Физ. мех. матер. 2013. Т. 17. С. 135–141.

15. *Dantelle G., Mortier M., Patriarche G., Vivien D.* // *J. Sol.-St. Chem.* 2006. V. 179. P. 1995–2003.
16. *Hu N., Yu H., Zhang M., Zhang P., Wang Y., Zhao L.* // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2011. V. 13. P. 1499–1505.
17. *Лойко П.А., Рачковская Г.Е., Захаревич Г.Б., Юмашев К.В.* // *Стекло и керамика.* 2014. № 2. С. 3–6.
18. *Loiko P.A., Rachkovskaya G.E., Zakharevich G.B., Kornienko A.A., Dunina E.B., Yasukevich A.S., Yumashhev K.V.* // *J. Non-Cryst. Solids.* 2014. V. 392–393. P. 39–44.
19. *Bensalem C., Mortier M., Vivien D., Diaf F.* // *Opt. Mater.* 2011. V. 33. P. 791–798.