

**УР-КОНВЕРСИОННАЯ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ОКСИФТОРИДНОЙ СТЕКЛОКЕРАМИКИ С НАНОКРИСТАЛЛАМИ  $PbF_2:(Yb^{3+}, Eu^{3+}, RE^{3+})$  ( $RE = Tm, Ho$  или  $Er$ )**

Е. В. Вилейшикова<sup>1\*</sup>, П. А. Лойко<sup>1</sup>, Г. Е. Рачковская<sup>2</sup>,  
Г. Б. Захаревич<sup>2</sup>, К. В. Юмашев<sup>1</sup>

УДК 535.37:620.3

<sup>1</sup> НИЦ оптических материалов и технологий, Белорусский национальный технический университет, 220013, Минск, просп. Независимости, 65/17, Беларусь; e-mail: vilejshikova@gmail.com

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

(Поступила 15 октября 2015)

Синтезирована прозрачная оксифторидная стеклокерамика с нанокристаллами  $PbF_2:(Yb^{3+}, Eu^{3+}, RE^{3+})$  (где  $RE = Tm, Ho, Er$ ) путем вторичной термической обработки легкоплавких стекол системы  $SiO_2-PbO-PbF_2-CdF_2$ . Исследовано оптическое поглощение и люминесценция редкоземельных ионов. При возбуждении на длине волны 960 нм излучением лазерного  $InGaAs$ -диода получена мультицветовая (оранжевая, желтая, зеленая и синяя) ур-конверсионная люминесценция. Показана возможность управления цветовыми характеристиками люминесценции путем изменения режима термической обработки.

**Ключевые слова:** оксифторидная стеклокерамика, ур-конверсия, люминесценция, ионы иттербия, европия, тулия, гольмия, эрбия.

A transparent oxyfluoride glass-ceramic containing  $PbF_2:(Yb^{3+}, Eu^{3+}, RE^{3+})$  nanocrystals (where  $RE = Tm, Ho, or Er$ ) was synthesized by the secondary thermal treatment of the low-melting glass of the system  $SiO_2-PbO-PbF_2-CdF_2$ . The optical absorption and the luminescence of rare earth ions were investigated. With the excitation at 960 nm by an  $InGaAs$  laser diode, the multi-color (orange, yellow, green, and blue) up-conversion luminescence was detected. The possibility of controlling the luminescence color coordinates by varying the thermal treatment regime is shown.

**Keywords:** oxyfluoride glass-ceramic, up-conversion, luminescence, europium, thulium, holmium, erbium ions.

**Введение.** Прозрачные нанофазные оксифторидные стеклокерамики, активированные ионами редкоземельных элементов  $RE^{3+}$ , — перспективные люминесцирующие материалы. В таких стеклокерамиках обычно присутствуют две фазы, одна из которых (нанокристаллическая) является чисто фторидной и преимущественно включает в себя ионы  $RE^{3+}$ . Фторидные нанокристаллы практически равномерно распределены в объеме аморфной остаточной стеклофазы, которая может быть чисто оксидной или чаще оксифторидной. Малый размер нанокристаллов (<10 нм) обеспечивает малые потери на рассеяние света и, следовательно, хорошее оптическое качество таких материалов. Стеклокерамики обычно синтезируются путем вторичной термической обработки исходных оксифторидных стекол при температурах несколько ниже характерной температуры стеклования  $T_g$ .

**UP-CONVERSION LUMINESCENCE IN OXYFLUORIDE GLASS-CERAMICS WITH  $PbF_2:(Yb^{3+}, Eu^{3+}, RE^{3+})$  NANOCRYSTALS ( $RE = Tm, Ho, or Er$ )**

E. V. Vilejshikova<sup>1\*</sup>, P. A. Loiko<sup>1</sup>, G. E. Rachkovskaya<sup>2</sup>, G. B. Zakharevich<sup>2</sup>, and K. V. Yumashev<sup>1</sup>  
(<sup>1</sup> Center for Optical Materials and Technologies, Belarusian National Technical University, 65/17 Nezasvisimosty Prosp., Minsk, 220013, Belarus; e-mail: vilejshikova@gmail.com; <sup>2</sup> Belarusian State Technological University, Minsk, Belarus)

\* Автор, с которым следует вести переписку.

Преимущество использования двухфазной матрицы заключается в удачной комбинации ее свойств, присущих чисто фторидным и чисто оксидным материалам. В частности, оксидные матрицы обладают хорошими механическими свойствами, химически стабильны, однородны и обеспечивают хорошее оптическое качество стекла и высокое светопропускание. Применение чисто оксидных материалов как матриц для активации ионами  $RE^{3+}$  существенно ограничивается достаточно большими энергиями фононов оксидных решеток за счет колебаний  $SiO_2$  ( $\sim 1200\text{ см}^{-1}$ ) [1, 2]. Фторидные и оксифторидные материалы — более подходящие матрицы для люминесцирующих центров, так как для них характерно низкочастотное положение фононного спектра ( $< 600\text{ см}^{-1}$ ) [3], что уменьшает потери энергии электронного возбуждения активаторов за счет безызлучательных многофононных переходов [4].

В состав оксифторидных стекол в качестве источника фтора обычно вводят простые фториды металлов, например  $PbF_2$ ,  $CdF_2$ ,  $REF_3$  и др., а в качестве источника активных ионов — оксиды либо фториды ( $RE_2O_3$  или  $REF_3$ ). При изготовлении нанофазной стеклокерамики путем вторичной термической обработки исходных стекол введенная RE-примесь также является катализатором объемной кристаллизации фторидных нанокристаллов. Наибольшие усилия до настоящего времени сосредоточены на исследовании полученных таким образом активированных ионами  $RE^{3+}$  наноразмерных фаз  $MF_2$  (где  $M = Pb, Cd, Sr, Ca$ ) [5—10],  $REF_3$  [11—13],  $NaREF_4$ , [14, 15],  $BaREF_5$  [16] (где  $RE = Y, Gd, La$ ). Благодаря включению ионов-активаторов во фторсодержащие нанокристаллы природа лигандов в ближайшем окружении активатора изменяется. Смена оксидного окружения на фторидное при кристаллизации приводит к существенному увеличению квантового выхода люминесценции ионов  $RE^{3+}$  в результате снижения количества потенциальных тушителей люминесценции в их ближайшем окружении и модификации его фононного спектра. Максимальная частота фононов фторидной фазы определяется частотами валентных колебаний  $M-F$  или  $RE-F$  и составляет  $300\text{—}400\text{ см}^{-1}$  для кристаллов  $NaREF_4$  [17],  $400\text{—}500\text{ см}^{-1}$  для  $REF_3$  [18] и  $300\text{—}350\text{ см}^{-1}$  для  $MF_2$  [19, 20].

Условия синтеза фторидной наноразмерной фазы в стеклокерамике изменяются в широком диапазоне. Синтез исходных стекол, используемых для выделения фаз  $MF_2$ ,  $REF_3$  и др., обычно осуществляется при высоких температурах ( $\sim 1500\text{ }^\circ\text{C}$ ), что связано с присутствием в их составах тугоплавких оксидов  $Al_2O_3$  и стеклообразователя  $SiO_2$  в больших концентрациях. При этом температуры термической обработки для таких стекол также высоки. В частности, температура термической обработки, необходимая для кристаллизации  $CdF_2$ , лежит в пределах  $500\text{—}700\text{ }^\circ\text{C}$  [10, 21]. Температура кристаллизации  $REF_3$  оказывается еще выше ( $600\text{—}700\text{ }^\circ\text{C}$ ). Синтез стеклокерамик на основе сложных фторидов ( $NaREF_4$  [14, 15],  $Ba_2REF_7$  [22],  $KRE_2F_7$  [23]) позволяет получать нанокристаллы низкой симметрии, однако также требует еще более высоких температур обработки. Свинецсодержащие стекла, в которых введение реагентов  $PbF_2$  или  $PbO$  как в качестве стеклообразователей, так и в качестве источника свинца для формирования нанокристаллов  $PbF_2$ , обеспечивают существенно более низкие температуры синтеза ( $\sim 950\text{ }^\circ\text{C}$ ) и вторичной термической обработки ( $\sim 400\text{ }^\circ\text{C}$ ), что делает такие материалы привлекательными с точки зрения энергосберегающей технологии их синтеза [24—27].

Ионы европия  $Eu^{3+}$  интересны как для разработки красных и желтых ир-конверсионных люминофоров, так и для исследования структуры нанокристаллов, в которые они встраиваются. Ранее было показано [28, 29], что активация нанокристаллов  $PbF_2$  ионами  $Eu^{3+}$  и  $Yb^{3+}$  в оксифторидной стеклокерамике приводит к существенному увеличению эффективности кооперативной ир-конверсии.

Настоящая работа посвящена исследованию ир-конверсионной люминесценции (АКЛ) оксифторидной стеклокерамики с нанокристаллами  $PbF_2$ , соактивированной тремя активными ионами  $Yb^{3+}$ ,  $Eu^{3+}$  и  $RE^{3+} = Tm^{3+}, Ho^{3+}$  или  $Er^{3+}$ . Благодаря разнообразию возможных механизмов возбуждения АКЛ с участием пар ионов  $Yb^{3+}-RE^{3+}$  ожидается, что такая совместная активация может расширить цветовые характеристики люминесценции стеклокерамики.

**Эксперимент.** Исходное стекло синтезировано по традиционной стекольной технологии в системе  $SiO_2-PbO-PbF_2-CdF_2$  и активировано 1.0 мол.%  $YbF_3$ , 1.0 мол.%  $Eu_2O_3$  и 0.01 мол.%  $RE_2O_3$ , где  $RE = Tm, Ho$  или  $Er$ . По причине различия вероятностей ир-конверсионного преобразования различной природы (кооперативной ир-конверсии для пары  $Yb^{3+}-Eu^{3+}$  и протекающей по механизму последовательной сенсбилизации ир-конверсии для пары  $Yb^{3+}-RE^{3+}$ ) концентрация оксидов  $RE_2O_3$  в составе стекла на два порядка меньше концентрации оксида европия  $Eu_2O_3$ . Такая разница в концентрациях активаторов компенсирует существенное различие в интенсивностях возбуждаемой АКЛ.

Тщательно перемешанные, гомогенизированные компоненты шихты помещались в корундовые тигли емкостью 25 мл, которые загружались в электрическую печь, где осуществлялся синтез стекла

при температуре  $900 \pm 50$  °С в течение 0.5 ч. Расплавленная стекломасса выливалась на стальную пластину и отжигалась при температуре  $\sim 300$  °С в муфельной печи в течение 2 ч, после чего инерционно охлаждалась до комнатной температуры. Синтез и последующая вторичная термическая обработка стекол осуществлялись в воздушной атмосфере. Готовые образцы представляли собой прозрачные пластинки желтоватого цвета толщиной  $\sim 2$  мм. Результат анализа рентгенограмм подтверждает аморфный характер структуры исходного стекла.

С целью получения прозрачной нанофазной стеклокерамики экспериментальные образцы стекла подвергались вторичной термической обработке при температурах, близких к температуре перехода (стеклования)  $T_g$ . Исследование фазовых переходов в полученной системе проведено методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) на калориметре Netzch DSC 404 F3 Pegasus. Полученная кривая ДСК изображена на рис. 1, а. Температура перехода  $T_g = 385$  °С. Экзоэффект при температуре  $T_p = 508$  °С свидетельствует о выделении кристаллической фазы. Коэффициент термической стабильности полученного материала  $\Delta = T_p - T_g = 123$  °С. Синтез стеклокерамики осуществлялся при температуре 400—420 °С на протяжении 15—45 ч.

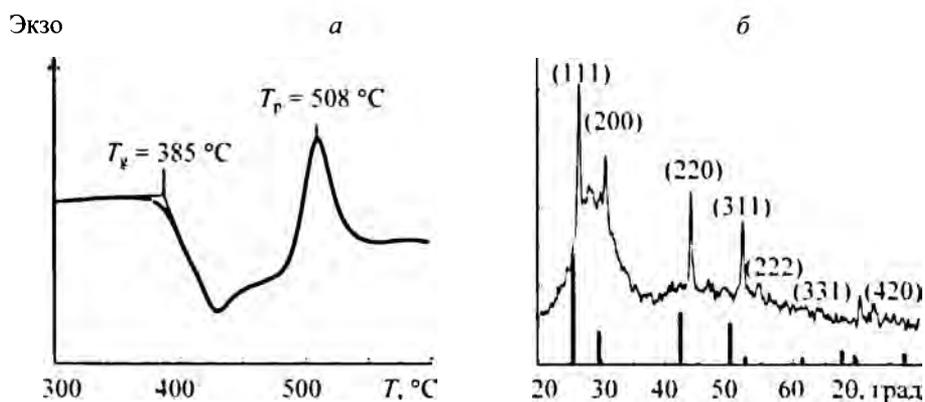


Рис. 1. Кривая ДСК (а) и рентгенограмма (б) оксифторидного стекла системы  $\text{SiO}_2\text{-PbO-PbF}_2\text{-CdF}_2$ , обработанного при 400 °С в течение 30 ч

Свидетельством формирования в системе кристаллической фазы  $\beta\text{-PbF}_2$  (JCPDS 06-0251) является появление рефлексов на рентгенограммах термообработанных образцов (рис. 1, б), положение и относительная интенсивность которых указывают на присутствие кубических (пространственная группа  $Fm\bar{3}m$ ) нанокристаллов в объеме стеклянной матрицы. Рассчитанный по формуле Шеррера средний диаметр нанокристаллов 5—8 нм. На рентгенограмме отмечено положение рефлексов, соответствующих “объемной” фазе  $\beta\text{-PbF}_2$ , положение которых смещено в сторону меньших углов  $2\theta$  относительно рефлексов, полученных при исследовании стеклокерамики. Такой сдвиг интерпретируется как уменьшение параметра  $a$  кубической кристаллической решетки, вызванное включением в нее ионов  $\text{RE}^{3+}$ , радиус которых меньше ионного радиуса  $\text{Pb}^{2+}$ .

Спектры поглощения полученных образцов исследованы в области 300—3000 нм на двухлучевом спектрофотометре Varian CARY-5000. Спектры АКЛ, возбуждаемой излучением лазерного InGaAs-диода ( $\sim 960$  нм), зарегистрированы компактным спектрометром SOLAR S100.

**Результаты и их обсуждение.** В спектрах поглощения всех исследуемых образцов в видимой области присутствуют только полосы поглощения ионов  $\text{Eu}^{3+}$ , связанные с переходами этих ионов из состояний  ${}^7F_0$  и  ${}^7F_1$  в возбужденные состояния  ${}^5D_1$ ,  ${}^5D_2$ ,  ${}^5D_3$  и  ${}^5L_6$  (рис. 2, а—в). Полосы, связанные с поглощением ионов  $\text{RE}^{3+}$  ( $\text{RE} = \text{Er}, \text{Tm}, \text{Ho}$ ), не видны из-за малой концентрации оксидов  $\text{RE}_2\text{O}_3$  в матрице стекла. В ближней ИК области спектра интенсивное поглощение определяется переходами между низколежащими состояниями  ${}^7F_J$  иона  $\text{Eu}^{3+}$  ( $J = 0, 1, \dots, 6$ ) (рис. 2, г). Вблизи  $\lambda \sim 1$  мкм оптическое поглощение обусловлено переходами  ${}^2F_{7/2} \rightarrow {}^2F_{5/2}$  ионов  $\text{Yb}^{3+}$  (рис. 2, д). Изменения в спектрах поглощения ионов  $\text{RE}^{3+}$ , происходящие в результате термической обработки исходных стекол, свидетельствуют о включении ионов RE в нанокристаллическую фазу дифторида свинца  $\text{PbF}_2$ . В частности, на рис. 2 приведены спектры для стекла и стеклокерамики, прошедшей обработку по режиму 400 °С/30 ч. Наиболее интенсивная полоса поглощения ионов  $\text{Eu}^{3+}$ , связанная с переходом  ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ , для исходного стекла имеет максимум при 393.4 нм, коэффициент поглощения  $\alpha = 2.4 \text{ см}^{-1}$ . Для стекло-

керамики интенсивность данной полосы существенно возрастает ( $\alpha = 3.9 \text{ см}^{-1}$ ), при этом полоса расщепляется на две компоненты с максимумами при 393.1/393.8 нм. Это обуславливает высокую эффективность возбуждения люминесценции ионов  $\text{Eu}^{3+}$  при их прямом возбуждении излучением синих лазерных GaN-диодов вблизи  $\lambda \sim 400 \text{ нм}$ . Чувствительный к симметрии локального окружения иона  $\text{Eu}^{3+}$  переход  ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$  ( $\sim 464 \text{ нм}$ ) при повышении симметрии ближайшего окружения  $\text{Eu}^{3+}$  подавляется: коэффициент поглощения в максимуме уменьшается от  $0.3 \text{ см}^{-1}$  (стекло) до  $0.06 \text{ см}^{-1}$  (стеклокерамика). Полоса, связанная с переходом  ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_1$  (525.5 нм для исходного стекла), после термической обработки стекла содержит два максимума при 524.8/525.4 нм. Аналогичные изменения наблюдаются и для слабой полосы поглощения, связанной с запрещенным переходом  ${}^7F_1 \rightarrow {}^5D_0$ , которая для стеклокерамики имеет два максимума при 587.8/592.4 нм.

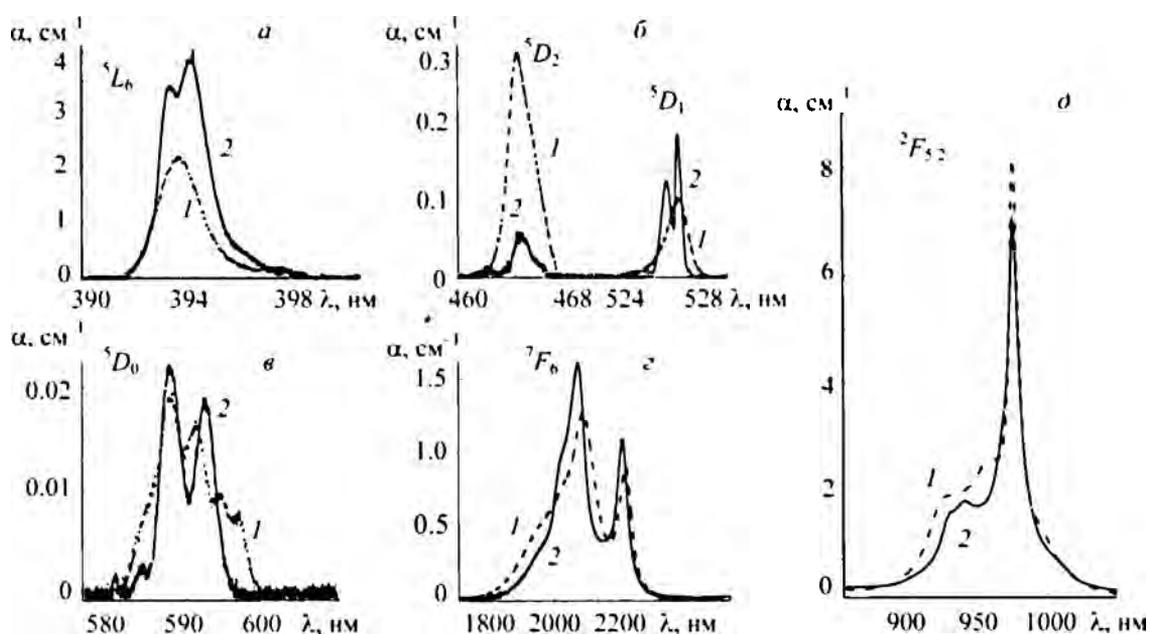


Рис. 2. Спектры поглощения ионов  $\text{Eu}^{3+}$  (а—г) и  $\text{Yb}^{3+}$  (д) в стекле (1) и стеклокерамике, обработанной по режиму  $400 \text{ }^\circ\text{C}/30 \text{ ч}$  (2)

Для иона  $\text{Yb}^{3+}$  в стекле полоса поглощения, связанная с переходом  ${}^2F_{7/2} \rightarrow {}^2F_{5/2}$ , содержит интенсивный максимум (переход между нижними шарковскими подуровнями мультиплетов  ${}^2F_J$ ,  $0 \rightarrow 0'$ ) при 975.5 нм ( $\alpha = 8.1 \text{ см}^{-1}$ ) и широкое “плато” в области 920—960 нм, в котором можно выделить неоднородно уширенные перекрывающиеся полосы. Для стеклокерамики форма полосы поглощения ионов  $\text{Yb}^{3+}$  изменяется, в частности, в коротковолновой части спектра появляются два близкорасположенных локальных максимума при  $\sim 929$  и  $939 \text{ нм}$ . Коэффициент поглощения в коротковолновой части полосы для стеклокерамики составляет  $\alpha = 2\text{—}3 \text{ см}^{-1}$ , что достаточно для возбуждения ионов  $\text{Yb}^{3+}$  с помощью коммерчески доступных InGaAs-диодов, излучающих в области 960—980 нм. Интенсивное поглощение ионов  $\text{Eu}^{3+}$  вблизи 2070 и 2196 нм, которое определяется переходами  ${}^7F_0 + {}^7F_1 \rightarrow {}^7F_6$ , также существенно изменяется при термической обработке стекла.

В исследуемых образцах при возбуждении в полосу поглощения иттербия  $\text{Yb}^{3+}$  ( ${}^2F_{7/2} \rightarrow {}^2F_{5/2}$ ) возможно протекание двух up-конверсионных процессов различной вероятности. Первый из них — процесс кооперативной up-конверсии для ионов  $\text{Yb}^{3+}\text{—Eu}^{3+}$ . Особенности системы электронных состояний иона  $\text{Eu}^{3+}$  не позволяют наблюдать его АКЛ при возбуждении вблизи  $\sim 1 \text{ мкм}$  через механизм последовательной сенсibilизации  $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ . Ион  $\text{Eu}^{3+}$  не имеет электронных состояний с энергиями в области  $7000\text{—}15000 \text{ см}^{-1}$ . Донорная система, возбуждающая его посредством сенсibilизации в состояния, соответствующие электронному терму  ${}^5D_i$ , должна быть способной переходить в возбужденное состояние с энергией  $>17000 \text{ см}^{-1}$  при поглощении более низкоэнергетических фотонов  $\sim 10000 \text{ см}^{-1}$  ( $\text{Yb}^{3+}$ ). По этой причине up-конверсионное преобразование осуществляется за счет кооперативного переноса энергии от пары возбужденных ионов иттербия  $\text{Yb}^{3+}\text{—Yb}^{3+}$  в виртуальном со-

стоянии с энергией  $2E(^2F_{5/2})$  [30] к одному иону  $\text{Eu}^{3+}$ , который возбуждается в состоянии  $^5D_1$  или  $^5D_2$ . В результате быстрой безызлучательной релаксации заселяется метастабильное состояние иона  $\text{Eu}^{3+}$   $^5D_0$ , излучательные переходы из которого ответственны за характерное красное свечение ионов  $\text{Eu}^{3+}$ . Для ур-конверсии, протекающей по этому механизму, свойственна сильная концентрационная зависимость по отношению как к акцептору ( $\text{Eu}^{3+}$ ), так и к донору ( $\text{Yb}^{3+}$ ). Ранее обнаружено [29], что при выделении фазы  $\text{PbF}_2:(\text{Eu}^{3+}, \text{Yb}^{3+})$  в оксифторидной стеклокерамике эффективность кооперативной ур-конверсии заметно возрастает и это связано с повышением локальной концентрации ионов RE в нанокристаллах.

Другим процессом, ожидаемым в исследуемых материалах, является ур-конверсия, протекающая в парах  $\text{Yb}^{3+}-\text{RE}^{3+}$  (где RE = Tm, Ho или Er) через последовательную сенсбилизацию  $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{RE}^{3+}$ . АКЛ ионов  $\text{Tm}^{3+}$ ,  $\text{Ho}^{3+}$  и  $\text{Er}^{3+}$  покрывает зеленый и синий диапазоны видимой области спектра и возбуждается гораздо эффективнее красной АКЛ ионов  $\text{Eu}^{3+}$ . Синтезированное стекло содержит активаторы в соотношении  $\text{Eu}^{3+}:\text{Yb}^{3+}:\text{RE}^{3+} = 1:1:0.01$ , что позволяет сделать сопоставимыми интенсивности наблюдаемой АКЛ ионов  $\text{Eu}^{3+}$  и ионов  $\text{RE}^{3+}$  таким образом, что процессы ее возбуждения оказываются конкурирующими. На рис. 3 приведены спектры АКЛ исследуемых образцов, возбуждаемых на длине волны  $\lambda \sim 960$  нм в полосу поглощения ионов иттербия  $\text{Yb}^{3+}$ . Люминесценция европия наблюдается во всех образцах в виде полос при 590 ( $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ ), 612 ( $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ ) и 700 нм ( $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ ).

Люминесценция ионов  $\text{Tm}^{3+}$  (рис. 3, а) проявляется в виде интенсивных полос в синей (474 нм), красной (650 нм) и ближней ИК ( $\sim 800$  нм) областях спектра, соответствующих переходам ионов  $\text{Tm}^{3+}$   $^1G_4 \rightarrow ^3H_6$ ,  $^1G_4 \rightarrow ^3F_4$  и  $^3H_4 \rightarrow ^3H_6$ . По отношению к АКЛ ионов  $\text{Eu}^{3+}$  люминесценция  $\text{Tm}^{3+}$  оказывается доминирующей, причем эта тенденция сохраняется по мере выделения фазы  $\text{PbF}_2$  в стеклокерамике.

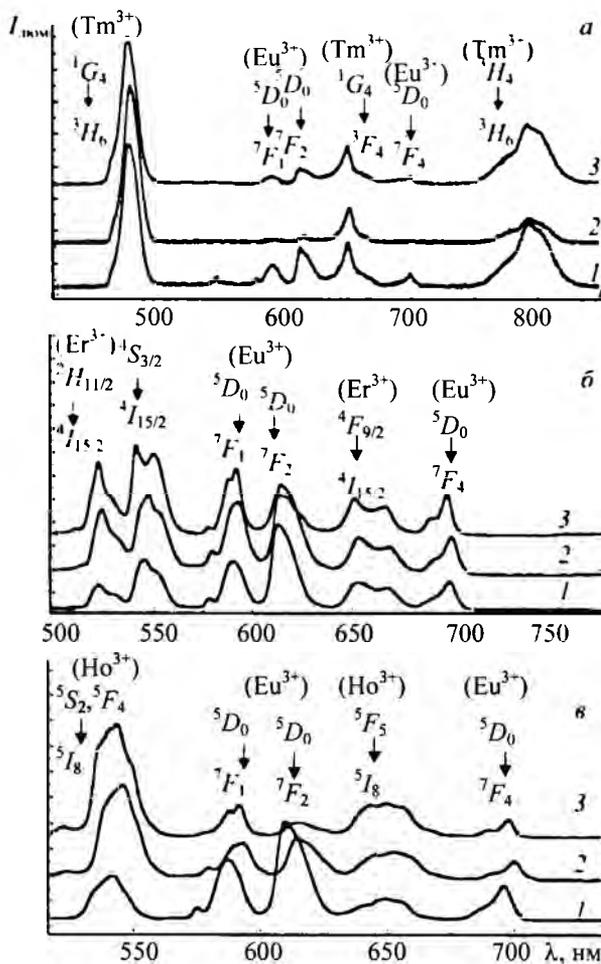


Рис. 3. Спектры АКЛ ( $\lambda_{\text{возб}} = 960$  нм) оксифторидного стекла (1) и стеклокерамики, полученной в результате термообработки при  $T = 400$  °C в течение 15 (2) и 45 ч (3); образец, активированный ионами (Tm, Eu, Yb) (а), (Er, Eu, Yb) (б) и (Ho, Eu, Yb) (в)

Последнее может быть связано с высокой эффективностью возбуждения кооперативной up-конверсии ионов  $Tm^{3+}$ , что увеличивает разнообразие механизмов возбуждения АКЛ ионов  $Tm^{3+}$ . В образце с ионами ( $Yb^{3+}, Eu^{3+}, Er^{3+}$ ) интенсивности полос люминесценции  $Er^{3+}$  при 522 ( ${}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ ), 545 ( ${}^2S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ ) и 651 нм ( ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ ) увеличиваются в результате термической обработки по отношению к полосам АКЛ ионов  $Eu^{3+}$ . По этой причине спектр люминесценции стеклокерамики с ионами ( $Yb^{3+}, Eu^{3+}, Er^{3+}$ ) покрывает большую часть видимой области (рис. 3, б). Наиболее интенсивные полосы люминесценции ионов  $Ho^{3+}$ , наблюдаемые в спектре АКЛ образцов с ионами ( $Yb^{3+}, Eu^{3+}, Ho^{3+}$ ) (рис. 3, в), относятся к переходам  ${}^5S_2 + {}^5F_4 \rightarrow {}^5I_8$  (543 нм) и  ${}^5F_5 \rightarrow {}^5I_8$  (649 нм). Помимо структурирования полос и увеличения интенсивности АКЛ, указывающих на изменение природы окружения иона  $Ho^{3+}$  в результате включения в нанокристаллы  $PbF_2$ , полосы люминесценции  $Ho^{3+}$  испытывают заметные сдвиги спектрального положения.

Относительно АКЛ ионов  $Eu^{3+}$  в стеклах и стеклокерамиках необходимо отметить изменения интенсивности полос чувствительного к симметрии локального окружения примесного иона электродипольного (ED) перехода  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  (612 нм), происходящие с изменением режима термической обработки. Этот переход запрещен в высокосимметричных средах, обладающих центром инверсии. Когда ионы  $Eu^{3+}$  включаются в кубические нанокристаллы  $PbF_2$  (пространственная группа  $Fm\bar{3}m$ ), интенсивность ED-полосы по отношению к интенсивности полосы в области 590 нм, соответствующей не чувствительному к окружению магнитодипольному (MD) переходу  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ , уменьшается. Отношение интегральных интенсивностей указанных полос  $R = I_{ED}({}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2) / I_{MD}({}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1)$  называется параметром асимметрии люминесценции ионов  $Eu^{3+}$  и характеризует матрицу, в которой они находятся.

На рис. 4, а приведены зависимости параметра  $R$  от длительности термической обработки исследуемых стекол при температуре 400 °С в диапазоне 0–45 ч (более длительная термическая обработка приводит к опалесценции образцов). Прослеживается ожидаемое уменьшение параметра асимметрии, происходящее в процессе выделения кристаллической фазы  $PbF_2:(Yb^{3+}, Eu^{3+}, RE^{3+})$ . Для стекла с ионами ( $Yb^{3+}, Eu^{3+}, Tm^{3+}$ )  $R$  слабо изменяется от 1.4 (стекло) до 1.2 (45 ч); для всех длительностей термической обработки  $R > 1$ . Это свидетельствует о том, что ионы  $Eu^{3+}$  пребывают в окружении достаточно низкой симметрии, разрешающей переход  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ . Другими словами, происходит преимущественное включение ионов  $Tm^{3+}$  в нанокристаллы  $PbF_2$ , что согласуется с рис. 3, а. В образце с ионами ( $Yb^{3+}, Eu^{3+}, Ho^{3+}$ ) наблюдается резкое уменьшение параметра  $R$  (от 1.6 до 0.6) уже на ранних этапах термической обработки. Люминесценция европия в стеклокерамике с ( $Yb^{3+}, Eu^{3+}, Er^{3+}$ ) демонстрирует аналогичные закономерности: параметр асимметрии люминесценции  $R$  монотонно уменьшается от 1.7 (стекло) до 0.8 (45 ч). Различие зависимости  $R$  от времени вторичной термической обработки стекла объясняется чувствительностью структуры нанокристаллов  $PbF_2$  к радиусам RE-ионов, что может искажать кристаллическую решетку, а также являться причиной различной эффективности включения ионов  $Eu^{3+}$  и  $RE^{3+}$  в кристаллы.

Структура кубических нанокристаллов  $\beta$ - $PbF_2$  выглядит следующим образом. Анионы (F<sup>-</sup>) формируют кубы с гранью  $a/2$ , где  $a$  — параметр элементарной ячейки кристалла. При этом в центрах кубов с равной вероятностью расположены вакансии или катионы ( $Pb^{2+}$ ). При вхождении ионов  $RE^{3+}$  в состав нанокристаллов  $PbF_2$  предполагается, что они частично замещают ионы  $Pb^{2+}$ . Компенсация избыточного положительного заряда возможна по двум механизмам, связанным с уменьшением ко-

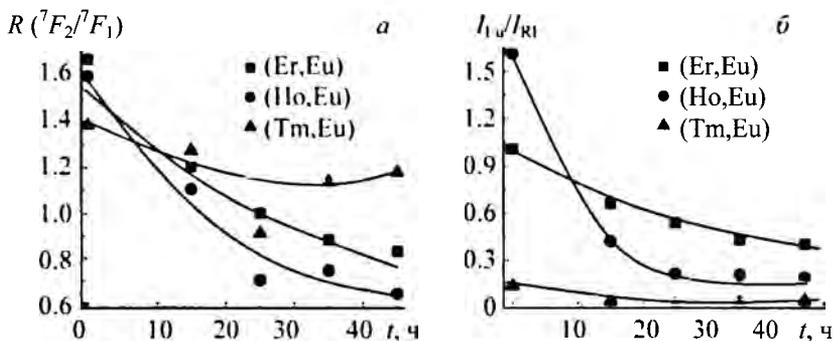


Рис. 4. Зависимость параметра асимметрии люминесценции ионов  $Eu^{3+}$  (а) и отношения интегральных интенсивностей люминесценции ионов  $Eu^{3+}$  и  $RE^{3+}$  ( $RE = Er, Ho$  или  $Tm$ ) (б) от времени термической обработки при 400 °С

личества ионов  $Pb^{2-}$  (формированием дополнительных вакансий) или появлением интерстициальных ионов  $F^-$  [31, 32]. Второй механизм, обуславливающий химическую формулу  $Pb_{1-z}RE_{-F_{2+z}}$ , энергетически более выгоден и такое соединение более устойчиво. Часто приведенную выше формулу характеризуют как твердый раствор  $PbF_2-REF_3$  [31, 32]. Формирование интерстициальных ионов  $F^-$  понижает симметрию локального окружения ионов  $RE^{3+}$ , что вызывает расщепление полос в спектрах поглощения и люминесценции.

Ионы  $RE^{3+}$  (координационное число 8) обладают меньшими ионными радиусами, чем  $Pb^{2+}$  ( $R_{Pb} = 1.29 \text{ \AA}$ ), что приводит в общем случае к уменьшению параметра элементарной ячейки кристалла. В случае вхождения в структуру кристалла, помимо  $Yb^{3+}$  ( $R_{Yb} = 0.985 \text{ \AA}$ ) и  $Eu^{3+}$  ( $R_{Eu} = 1.066 \text{ \AA}$ ), ионов  $RE^{3+}$  необходимо учитывать соотношение их ионных радиусов. В частности,  $R_{Tm} = 0.994 \text{ \AA}$  сильнее всего отличается от  $R_{Eu}$  и в то же время он ближе всего к  $R_{Yb}$ , что, вероятно, обуславливает преимущественное вхождение ионов  $Tm^{3+}$  в нанокристаллы  $PbF_2$  для стеклокерамики с ионами ( $Yb^{3+}, Eu^{3+}, Tm^{3+}$ ) и, соответственно, их больший вклад в АКЛ.

На рис. 4, б показана зависимость параметра, характеризующего относительную эффективность возбуждения ионов  $Eu^{3+}$  и  $RE^{3+}$  в результате переноса энергии от ионов  $Yb^{3+}$ , для исследуемых стекол от длительности их термической обработки. Таким параметром является отношение интегральных интенсивностей АКЛ ионов  $Eu^{3+}$  и  $RE^{3+}$   $I_{AKL}(Eu^{3+})/I_{AKL}(RE^{3+}) = X$ . Для наиболее эффективного управления цветовыми характеристиками АКЛ стекол необходимо, чтобы параметр  $X$  был близок к единице и монотонно изменялся при увеличении длительности термической обработки. Такая закономерность наблюдается для стекол с ионами ( $Yb^{3+}, Eu^{3+}, Er^{3+}$ ), что указывает на перспективность этой комбинации активных ионов для создания стеклокерамик с варьируемыми цветовыми характеристиками АКЛ. Для стекла с  $Er$  параметр  $X$  изменяется от 1.0 до 0.4 при увеличении длительности термической обработки от 0 до 45 ч. Для стекла с  $Ho$  это изменение происходит в более широком диапазоне (от 1.6 до 0.2). Наконец, для стекла с  $Tm$  параметр  $X$  слабо зависит от режима термической обработки ( $X < 0.1$ ), что указывает на преобладание переноса энергии на ионы  $Tm^{3+}$  над кооперативным процессом  $2Yb^{3+} \rightarrow Eu^{3+}$ .

В табл. 1 и 2 приведены цветовые характеристики АКЛ для исследуемых стекол и стеклокерамик согласно системе Commission Internationale de l'Eclairage (CIE 1931): цветовые координаты ( $x, y$ ), доминантная длина волны  $\lambda_d$  и чистота цвета  $p$ . Стеклокерамика с ионами ( $Yb^{3+}, Eu^{3+}, Tm^{3+}$ ) характеризуется сильной компонентой люминесценции  $Tm^{3+}$  в сине-голубой области спектра. Это определяет диапазон перестройки цветовых координат ее люминесценции в сине-фиолетовой области диаграммы цветности: от  $x = 0.29, y = 0.23$  к  $x = 0.22, y = 0.17$ . Такая перестройка осуществляется за счет вклада относительно слабой красно-оранжевой люминесценции ионов  $Eu^{3+}$ , интенсивность которой изменяется в процессе термической обработки. Интенсивность АКЛ  $Ho^{3+}$  резко возрастает с увеличением длительности термической обработки образцов, поэтому цветовые координаты АКЛ для стеклокерамик с ионами ( $Yb^{3+}, Eu^{3+}, Ho^{3+}$ ) изменяются преимущественно в зеленой области диаграммы цветности, тогда как в исходном стекле возбуждается желтая АКЛ с цветовыми координатами  $x = 0.55, y = 0.44$ . Уже на ранней стадии выделения кристаллической фазы  $PbF_2$  интенсивность АКЛ стеклокерамики с ионами ( $Yb^{3+}, Eu^{3+}, Ho^{3+}$ ) смещается в зеленую область, поэтому термически обработанные образцы характеризуются преимущественно люминесценцией зеленого цвета. Диапазон перестройки цветовых координат АКЛ стеклокерамик с ионами  $Ho^{3+}$  лежит в пределах от  $x = 0.40, y = 0.50$  до  $x = 0.34, y = 0.55$ . Цвет АКЛ стеклокерамики с ионами ( $Yb^{3+}, Eu^{3+}, Er^{3+}$ ) по мере термической обработки изменяется от желтого ( $x = 0.50, y = 0.47$ ) до желтовато-зеленого ( $x = 0.39, y = 0.54$ ).

**Т а б л и ц а 1.** Цветовые характеристики АКЛ стекол и стеклокерамики с нанокристаллами  $PbF_2$ , активированных ионами  $Yb^{3+}, Eu^{3+}, RE^{3+}$ , где  $RE = Tm, Ho, Er$

Ионы-активаторы, режим обработки	$x$	$y$	$\lambda_d, \text{нм}$	$p$	Цвет (CIE 1931)
(Yb, Eu, Er), исх.	0.504	0.471	581	0.98	желтый
(Yb, Eu, Ho), исх.	0.540	0.430	586	0.91	желто-оранжевый
(Yb, Eu, Tm), исх.	0.290	0.234	461	0.39	голубой
(Yb, Eu), исх. [29]	0.658	0.342	606	0.99	красный
(Yb, Eu, Er), 400 °C/15 ч	0.445	0.489	575	0.85	зеленовато-желтый
(Yb, Eu, Ho), 400 °C/45 ч	0.336	0.546	556	0.66	желтовато-зеленый
(Yb, Eu, Tm), 400 °C/45 ч	0.216	0.143	461	0.61	голубой
(Yb, Eu), 420 °C/10 ч [29]	0.602	0.398	593	0.99	оранжевый

**Т а б л и ц а 2.** Влияние времени вторичной термической обработки ( $T = 400\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) на цветовые характеристики АКЛ ( $\lambda_{\text{возб}} = 980\text{ нм}$ ) стеклокерамики с нанокристаллами  $\text{PbF}_2:(\text{Yb}^{3+}, \text{Eu}^{3+}, \text{Er}^{3+})$

Время, ч	$x$	$y$	$\lambda_{\text{дл}}, \text{нм}$	$\rho$	Цвет (CIE 1931)
Исх.	0.504	0.471	581	0.98	желтый
15	0.445	0.489	575	0.85	зеленовато-желтый
25	0.425	0.502	572	0.81	желто-зеленый
35	0.400	0.540	567	0.84	желтовато-зеленый
45	0.391	0.542	566	0.85	желтовато-зеленый

**Заключение.** Синтезирована прозрачная оксифторидная стеклокерамика с нанокристаллами  $\text{PbF}_2:(\text{Yb}^{3+}, \text{Eu}^{3+}, \text{RE}^{3+})$  (где RE = Tm, Ho или Er) путем вторичной термической обработки легкоплавких стекол системы  $\text{SiO}_2\text{-PbO-PbF}_2\text{-CdF}_2$ . Исследовано поглощение и видимая люминесценция редкоземельных ионов, формируемая за счет процессов последовательной сенсibilизации в парах  $\text{Yb}^{3+}\text{-RE}^{3+}$  или кооперативного переноса энергии  $2\text{Yb}^{3+}\text{-Eu}^{3+}$ . При возбуждении на длине волны 960 нм излучением лазерного InGaAs-диода получена мультицветовая up-конверсионная люминесценция: желтая (при RE = Er), зеленая (RE = Ho) и синяя (RE = Tm). Показана возможность управления цветовыми характеристиками люминесценции путем изменения режима термической обработки. Благодаря возможности возбуждать в исследованных стеклокерамиках интенсивную мультицветовую up-конверсионную люминесценцию и перестраивать ее цветовые характеристики в широком диапазоне они оказываются перспективными материалами для разработки на их основе up-конверсионных люминофоров.

- [1] D. Zhao, X. Qiao, X. Fan, M. Wang. *Physica B: Condens. Matter*, **395**, N 1 (2007) 10—15
- [2] P. F. McMillan, R. L. Remmele. *Am. Mineralog.*, **71**, N 5-6 (1986) 772—778
- [3] J. L. Adam. *J. Non-Cryst. Solids*, **287**, N 1 (2001) 401—404
- [4] L. A. Riseberg, H. W. Moos. *Phys. Rev.*, **174**, N 2 (1968) 429—438
- [5] В. А. Асеев, В. В. Голубков, А. В. Клементьева, Е. В. Колобкова, Н. В. Никоноров. *Опт. и спектр.*, **106**, № 5 (2009) 770—775 [V. A. Aseev, V. V. Golubkov, A. V. Klementeva, E. V. Kolobkova, N. V. Nikonorov. *Opt. Spectrosc.*, **106**, N 5 (2009) 691—696]
- [6] Q. Y. Zhang, T. Li, D. M. Shi, G. F. Yang, Z. M. Yang, Z. H. Jiang, S. Buddhudu. *J. Appl. Phys.*, **99**, N 3 (2006) 033510
- [7] В. А. Асеев, Ю. А. Варакса, А. В. Клементьева, Е. В. Колобкова, Н. В. Никоноров, Г. В. Синицын, М. А. Ходасевич. *Опт. и спектр.*, **108**, № 5 (2010) 763—770 [V. A. Aseev, Yu. A. Varaksa, A. V. Klementeva, E. V. Kolobkova, N. V. Nikonorov, G. V. Sinitsyn, M. A. Khodasevich. *Opt. Spectrosc.*, **108**, N 5 (2010) 720—727]
- [8] L. Huang, T. Yamashita, R. Jose, Y. Arai, T. Suzuki, Y. Ohishi. *Appl. Phys. Lett.*, **90**, N 13 (2007) 131116-1—131116-3
- [9] Q. Luo, X. Qiao, X. Fan, S. Liu, H. Yang, X. Zhang. *J. Non-Cryst. Solids*, **354**, N 40 (2008) 4691—4694
- [10] J. Qiu, A. Mukai, A. Makishima, Y. Kawamoto. *J. Phys.: Condens. Matter*, **14**, N 50 (2002) 13827
- [11] D. Chen, Y. Wang, Y. Yu, P. Huang. *J. Phys. Chem. C*, **112**, N 48 (2008) 18943—18947
- [12] E. Ma, Z. Hu, Y. Wang, F. Bao. *J. Lumin.*, **118**, N 2 (2006) 131—138
- [13] S. Tanabe, H. Hayashi, T. Hanada, N. Onodera. *Opt. Mater.*, **19**, N 3 (2002) 343—349
- [14] F. Liu, E. Ma, D. Chen, Y. Yu, Y. Wang. *J. Phys. Chem. B*, **110**, N 42 (2006) 20843—20846
- [15] D. Chen, Y. Zhou, Z. Wan, P. Huang, H. Yu, H. Lu, Z. Ji. *J. Eur. Ceram. Soc.*, **35**, N 7 (2015) 2129—2137
- [16] Z. Shan, D. Chen, Y. Yu, P. Huang, F. Weng, H. Lin, Y. Wang. *Mater. Res. Bull.*, **45**, N 8 (2010) 1017—1020
- [17] J. F. Suyver, J. Grimm, M. K. van Veen, D. Biner, K. W. Krämer, H. U. Güdel. *J. Lumin.*, **117**, N 1 (2006) 1—12
- [18] M. M. Lage, A. Righi, F. M. Matinaga, J. Y. Gesland, R. L. Moreira. *J. Phys.: Condens. Matter*, **16**, N 18 (2004) 3207
- [19] N. Krishnamurthy, V. Soots. *Canad. J. Phys.*, **48**, N 9 (1970) 1104—1107
- [20] S. H. Morgan, D. O. Henderson, R. H. Magruder. *J. Non-Cryst. Solids*, **128**, N 2 (1991) 146—153

- [21] H. Yu, L. Zhao, J. Meng, Q. Liang, X. Yu, B. Tang, J. Xu. *Chin. Opt. Lett.*, **3**, N 8 (2005) 469—471
- [22] F. Xin, S. Zhao, G. Jia, L. Huang, D. Deng, H. Wang, S. Xu. *Mater. Chem. Phys.*, **137**, N 1 (2012) 177—181
- [23] Y. L. Wei, H. M. Yang, X. M. Li, L. J. Wang, H. Guo. *J. Am. Ceram. Soc.*, **97**, N 7 (2014) 2012—2015
- [24] A. S. Gouveia-Neto, E. B. da Costa, L. A. Bueno, S. J. L. Ribeiro. *J. Alloys Compoud.*, **375**, N 1 (2004) 224—228
- [25] Y. Kawamoto, R. Kanno, J. Qiu. *J. Mater. Sci.*, **33**, N 1 (1998) 63—67
- [26] G. E. Rachkovskaya, P. A. Loiko, N. A. Skoptsov, G. B. Zakharevich, K. V. Yumashev. *Glass and Ceramics*, **71**, N 7-8 (2014) 266—269
- [27] P. A. Loiko, G. E. Rachkovskaya, G. B. Zakharevich, K. V. Yumashev. *Glass and Ceramics*, **71**, N 1-2 (2014) 41—44
- [28] P. A. Loiko, G. E. Rachkovskaya, G. B. Zakharevich, A. A. Kornienko, E. B. Dunina, A. S. Yasukevich, K. V. Yumashev. *J. Non-Cryst. Solids*, **392** (2014) 39—44
- [29] П. А. Лойко, Г. Е. Рачковская, Г. Б. Захаревич, К. В. Юмашев. *Опт. и спектр.*, **118**, № 2 (2015) 248—253 [P. A. Loiko, G. E. Rachkovskaya, G. B. Zakharevich, K. V. Yumashev. *Opt. and Spectr.*, **118**, N 2 (2015) 235—239]
- [30] F. Auzel. *J. Lumin.*, **45**, N 1 (1990) 341—345
- [31] J. Ge, L. Zhao, H. Guo, Z. Lan, L. Chang, Y. Li, H. Yu. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **15**, N 40 (2013) 17281—17286
- [32] C. Bensalem, M. Mortier, D. Vivien, P. Gredin, G. Patriarche, M. Diaf. *New J. Glass Ceram.*, **2** (2012) 65—74