

УДК 539.264

СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЛИТИЙ-АЛЮМОСИЛИКАТНОЙ СТЕКЛОКЕРАМИКИ С НАНОРАЗМЕРНЫМИ КРИСТАЛЛАМИ ОРТОНИОБАТОВ, АКТИВИРОВАННЫМИ ИОНАМИ ТУЛИЯ

**Юхновская А.В.¹, Вилейшикова Е.В.¹, Лойко П.А.², Дымшиц О.С.³,
Малярович А.М.¹, Юмашев К.В.¹**

¹Белорусский национальный технический университет
Минск, Республика Беларусь

²ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский университет ИТМО»
Санкт-Петербург, Российская Федерация

³Государственный оптический институт имени С. И. Вавилова
Санкт-Петербург, Российская Федерация

Кристаллы редкоземельных ортониобатов ($RENbO_4$, RE= La–Lu, Y) подвержены обратимому фазовому переходу между их высокотемпературной фазой со структурой шелита $CaWO_4$ (тетрагональная Т-фаза, пр.гр. I41/a) и низкотемпературной фазой, изоструктурной минералу фергусониту $(R)(Nb,Ta)O_4$ (моноклинная М-фаза, I2/a). Обратимый переход между М и Т-фазами происходит при 500–800 °С. Исследования стеклокерамики с нанокристаллами $(Er,Yb)NbO_4$, $Eu,Yb:YNbO_4$ выявили улучшение эффективности возбуждения люминесценции RE ионов после выделения М-фазы. Данный переход носит непрерывный характер, сопровождается быстрой перестройкой структуры с существенной деформацией элементарной ячейки, которая наводит случайные микронапряжения в кристаллической матрице [1]. В случае Т-фазы ион-активатор координируется позиции с точечной симметрией S_4 , и в случае моноклинной фазы в позиции симметрии C_2 . На рисунке й приведены схемы элементарных ячеек данных кристаллов.

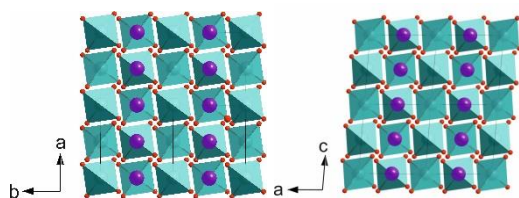


Рисунок 1 – Структура кристаллической ячейки Т- (слева) и М-фазы (справа) $YNbO_4$

В предыдущих работах было показано, что наноразмерные кристаллы $RENbO_4$ (RE=Y, Yb, Eu) литий-алюмосиликатной стеклокерамики испытывают структурную перестройку Т-фазы в М-фазу при термообработке стекла, содержащего в объеме аморфной стекломассы тетрагональные нанокристаллы $RENbO_4$, при $T = 900^\circ C$. В настоящей работе представлены результаты исследования спектроскопических характеристик ионов гольмия Tm^{3+} в наноструктурированной стеклокерамике, содержащей тетрагональную Т- и моноклинную М-фазу $Tm^{3+}:YNbO_4$.

Стеклокерамики были синтезированы и их структура исследована сотрудниками НИТИОМ

ВНЦ «ГОИ им. С.И. Вавилова». Исходное стекло системы 18 (мол.%) $Li_2O - 27 Al_2O_3 - 55 SiO_2$ [2], активированное редкоземельными оксидами, 2.2 мол.% Y_2O_3 , 0.5 мол.% Tm_2O_3 и оксидом ниобия, 3.7 мол.% Nb_2O_5 в качестве катализатора кристаллизации, приготовлено в тигле из кварцевой керамики при $T = 1580^\circ C$ в течение 4 ч. Варка стекла сопровождалась перемешиванием расплава. С целью удаления ОН-групп в процессе варки стекломасса барботировалась кислородом на протяжении 0.5 ч. После варки стекломасса была вылита на металлическую плиту и подвергнута отжигу при температуре $T = 620^\circ C$. Далее отожженное стекло инерционно охлаждалось до комнатной температуры.

Для синтеза стеклокерамики исходное стекло было подвержено вторичной термической обработке при температурах от $T = 720$ до $1000^\circ C$ в течение 6–24 ч на воздухе, с последующим инерционным остыванием до комнатной температуры. При термообработке кристаллизация фазы ортониобатов $YNbO_4$ сопровождается объемной кристаллизацией основной фазы – твердых растворов со структурой β -кварца и β -сподумена. Термообработка при температурах $T > 800^\circ C$ приводит к кристаллизации тетрагональной шелитоподобной Т-фазы $Tm:YNbO_4$, а при увеличении температуры до $900^\circ C$ в рентгенограммах наблюдаются пики, относящиеся к моноклинной М-фазе $Tm:YNbO_4$.

На рисунках 2-3 приведены спектры оптического поглощения исходного и термообработанных образцов стеклокерамики. Ион Tm^{3+} обладает системой электронных состояний 1G_4 , 3F_4 и 3H_4 с энергиями до 25000 см^{-1} , с основным состоянием 3H_6 и метастабильным 3F_4 . Полосы поглощения, наблюдаемые в спектрах, связаны с переходами ионов Tm^{3+} из основного уровня 3H_6 на вышележащие состояния. Интерпретация полос поглощения приведена на рисунке. Спектры поглощения стекол существенно изменяются после их термической обработки: полосы поглощения структурируются, а их центр тяжести смещается в длинноволновую сторону спектра. Происходящие изменения вызваны изменением кристаллического силы и симметрии окружения примесного иона

Tm^{3+} при вхождении его в кристаллическую фазу $YNbO_4$. Аналогичные изменения прослеживаются и в спектрах поглощения иона Yb^{3+} , на основании чего сделано заключение о вхождении ионов Yb^{3+} в нанокристаллы $YNbO_4$. Эти результаты подтверждаются данными рентгенофазового анализа термообработанных стекол.

Наиболее интенсивно ион Tm^{3+} поглощает в области 715–820 нм (переход ${}^3H_6 \rightarrow {}^3H_4$), рисунок 2, и 1.6–1.9 мкм (${}^3H_6 \rightarrow {}^3F_4$), рисунок 3. Первая полоса обычно используется для возбуждения ионов Tm^{3+} при помощи AlGaAs лазерных диодов.

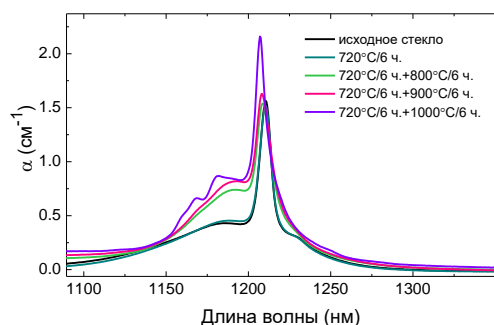


Рисунок 3 – Спектры оптического поглощения исходного и термообработанного стекла

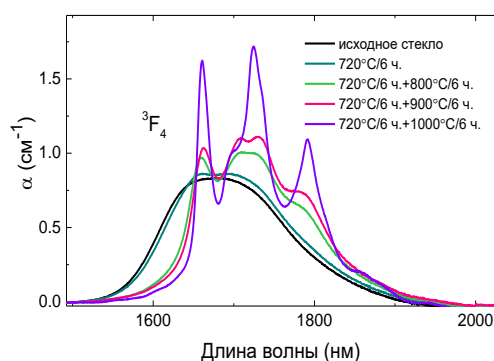


Рисунок 4 – Спектры оптического поглощения исходного и термообработанного стекла

Для определения вероятностных характеристик переходов было проведено моделирование наблюдаемых переходов в спектрах в рамках модели Джадда-Офельта. Для исходного стекла параметры интенсивности составляют $\Omega_2 = 6.249 \cdot 10^{-20} \text{ см}^2$, $\Omega_4 = 2.099 \cdot 10^{-20} \text{ см}^2$ и $\Omega_6 = 1.323 \cdot 10^{-20} \text{ см}^2$. При кристаллизации моноклинной фазы параметры интенсивности существенно изменяются: $\Omega_2 = 7.331 \cdot 10^{-20} \text{ см}^2$, $\Omega_4 = 3.047 \cdot 10^{-20} \text{ см}^2$ и $\Omega_6 = 2.116 \cdot 10^{-20} \text{ см}^2$. Это приводит к увеличению вероятностей радиационных переходов A_{JJ} . Вероятностные характеристики наиболее Результаты моделирования приведены в таблицах 1 и 2.

На основе наилучших значений параметров $\Omega_{2,4,6}$ были рассчитаны радиационные времена жизни возбужденных состояний иона Tm^{3+} . Время жизни первого возбужденного состояния в

исходном стекле составило 3.022 мс, в стеклокерамике с выделившейся кристаллической фазой радиационное время жизни уменьшилось до 2.498 мс. Это соответствует квантовому выходу люминесценции в этом канале $\sim 20\%$ в обоих случаях. Времена жизни всех состояний испытывают закономерное уменьшение при кристаллизации моноклинной фазы в стеклокерамике. Так, время жизни состояния 3H_5 в стекле $\tau_{\text{rad}} = 2.553$ мс, а в стеклокерамике составляет 1.892 мс. В стекле время жизни состояния 3H_4 составляет 0.503 мс, а в стеклокерамике 0.383 мс. В стеклокерамике, таким образом обнаруживается “затягивание” затухания люминесценции, поскольку экспериментальное время жизни этого состояния близко к значению 2 мс. Для термически связанных состояний 3F_2 и 3F_3 время жизни $\tau_{\text{rad}} = 0.319$ мс в исходном стекле и $\tau_{\text{rad}} = 0.219$ мс – в стеклокерамике с моноклинной фазой ортониобатов. Время жизни высокоэнергетического состояния 1G_4 сокращаются с 0.25 мс (для исходного стекла) до 0.19 мс (для стеклокерамики).

Таблица 1 – Силы осцилляторов переходов ионов Tm^{3+} в поглощении в исходном стекле

Переход	$f_{\text{exp}}^{ed} 10^6$	$f_{\text{calc}}^{ed} 10^6$
3F_4	3.645	3.641
3H_5	1.851	2.042
3H_4	4.054	3.951
${}^3F_3, {}^3F_2$	3.461	3.288
1G_4	1.547	1.474
RMS 10^6	0.082	

Таблица 2 – Силы осцилляторов переходов ионов Tm^{3+} в поглощении в стеклокерамике с М-фазой ортониобатов

Переход	$f_{\text{exp}}^{ed} 10^6$	$f_{\text{calc}}^{ed} 10^6$
3F_4	4.021	4.013
3H_5	2.229	2.531
3H_4	4.721	4.561
${}^3F_3, {}^3F_2$	4.647	4.376
1G_4	1.657	1.595
RMS 10^6	0.194	

В целом, полученные результаты хорошо согласуются со структурными преобразованиями, протекающими в стеклокерамике в процессе ее синтеза. Дальнейшие исследования будут направлены на определение возможности соактивации стеклокерамики ионами Tm^{3+} и Ho^{3+} и оценке перспектив данных материалов как лазерных активных сред и люминофоров.

Литература

1. Sarin P. [et.al.], “High-Temperature Properties and Ferroelastic Phase Transitions in Rare-Earth Niobates ($LnNbO_4$)” // J. Am. Cer. Soc. – 2014 – Vol. 10., p. 3307–3319.

2. Loiko P.A. [et.al.] “Transparent glass–ceramics with (Eu³⁺, Yb³⁺): YNbO₄ nanocrystals: crystallization,

structure, optical spectroscopy and cooperative upconversion” // J. Lum. – 2016 – Vol. 179, p. 64–73.

УДК 535.34, 535.37

АП-КОНВЕРСИОННАЯ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ИОНОВ ТУЛИЯ БЛИЖНЕЙ ИНФРАКРАСНОЙ ОБЛАСТИ СПЕКТРА, ВОЗБУЖДАЕМАЯ В ЛИТИЙ-АЛЮМОСИЛИКАТНОЙ СТЕКЛОКЕРАМИКЕ С НАНОКРИСТАЛЛАМИ ОРТОНИОБАТОВ ТУЛИЯ И ИТТЕРБИЯ
Юхновская А.В.¹, Вилейшикова Е.В.¹, Лойко П.А.², Дымшиц О.С.³, Маляревич А.М.¹, Юмашев К.В.¹

¹Белорусский национальный технический университет
Минск, Беларусь

²ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский университет ИТМО»
Санкт-Петербург, Российская Федерация

³Государственный Оптический Институт им С. И. Вавилова
Санкт-Петербург, Российская Федерация

Как правило, ап-конверсионное преобразование в стеклокристаллических материалах, соактивированных ионами Yb³⁺ и Ln³⁺ (Ln = Eu, Er, Tm, Ho), протекает через последовательную сенсбилизацию совместно с кооперативными процессами переноса энергии от ионов Yb³⁺ к ионам Ln³⁺. В случае ионов Tm³⁺ в спектрах АКЛ обычно присутствует две относительно интенсивные полосы, соответствующие переходам ¹G₄→³H₆ (475 нм) и ³H₄→³H₆ (800 нм). Соотношение интенсивностей АКЛ синей спектральной области и ближнего ИК диапазона зависит от концентрации активаторов, времени жизни состояния ¹G₄ и эффективности заселения состояния ³H₆ в результате переноса энергии Yb³⁺→Tm³⁺. В некоторых низкосимметричных кристаллах наблюдается существенное подавление по интенсивности полосы в области 475 нм [1,2], в результате чего спектр АКЛ полностью смещается в ближнюю ИК область. Возможность ап-конверсионного преобразования из ближней ИК области в ближнюю ИК область спектра используется в системах визуализации при исследовании биологических тканей, а также в приложениях фотовольтаики, для увеличения эффективности солнечных батарей. В настоящей работе представлены результаты исследования ап-конверсионной люминесценции стеклокерамики, содержащей тетрагональную и моноклинную фазу кристаллов ортониобатов Tm³⁺, Yb³⁺:YNbO₄. Ранее [3] было показано, что наноразмерные кристаллы RENbO₄ (RE=Y, Yb, Eu) литий-алюмосиликатной стеклокерамики испытывают структурную перестройку тетрагональной Т-фазы в моноклинную М-фазу при термообработке стекла, содержащего тетрагональные нанокристаллы RENbO₄, при T = 900°C.

Ап-конверсионная люминесценция в образцах возбуждалась излучением лазерного диода с длиной волны 960 нм. Спектры ап-конверсионной люминесценции образцов стекла и стеклокера-

мики, активированных ионами эрбия, представлены на рисунке 3.13. В спектре можно выделить две полосы, соответствующие переходам ¹G₄→³H₆ (475 нм), ³H₄→³H₆ (800 нм). Вид полос люминесценции стекла и стеклокерамики значительно отличается. Кроме существенного структурирования спектра стеклокерамики, подтверждающего выделение нанокристаллической фазы в материале, изменяется соотношение интенсивностей полос. Наиболее интенсивная полоса люминесценции стекла соответствует переходу ³H₄→³H₆ и лежит в красной области спектра. Общий цвет свечения образцов, таким образом, смещается от зеленого к красному.

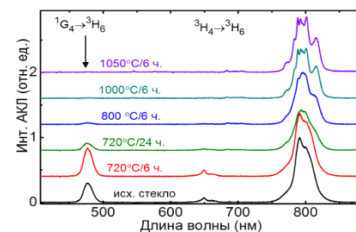


Рисунок 1 – Спектры ап-конверсионной люминесценции (АКЛ) исходного стекла и стеклокерамики

Ап-конверсионная люминесценция исходного стекла, активированного ионами тулия Tm³⁺ и иттербия Yb³⁺ имела сиренево-голубой цвет. В спектре АКЛ, рис. 2., имеется два пика на длинах волн 650 и 800 нм, связанных с переходами ¹G₄→³F₄ и ³H₄→³H₆ соответственно.

Установление процессов, приводящих к испусканию ап-конверсионной люминесценции, осуществляется исходя из сопоставления значений энергии возбужденных состояний ионов и энергии фотонов возбуждения. Также имеет значение энергия фононов E_ф матрицы материала: если разность энергии между соседними энергетическими состояниями иона ΔE меньше 2÷4 E_ф, то более вероятен процесс безызлучательной пе-