

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.

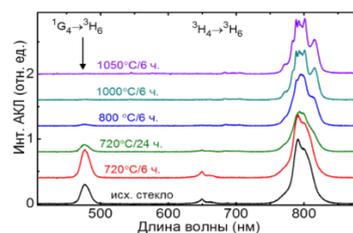


Рисунок 1 – Спектры ап-конверсионной люминесценции (АКЛ) исходного стекла и стеклокерамики

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-

редачи энергии, если больше – излучательной. Зависимость интенсивности ап-конверсионной люминесценции от мощности возбуждения характеризуется соотношением $I \sim P^n$, где n – количество участвующих в процессе фотонов. То есть регистрация указанной зависимости позволяет определить количество элементарных процессов, участвующих в преобразовании длинноволнового излучения в излучение с более короткой длиной волны.

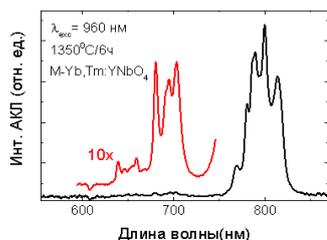


Рисунок 2 – Спектры ап-конверсионной люминесценции (АКЛ) стеклокерамики при температуре 1350⁰С/6ч.

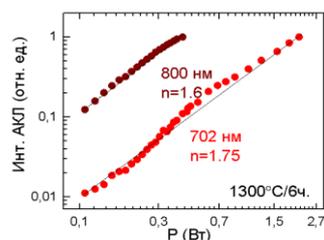


Рисунок 4 – Зависимость интенсивности от мощности излучения возбуждения для кооперативных процессов в стеклокерамике при температуре 1300⁰С/6ч

При возбуждении АКЛ в стекле, соактивированного ионами тулия и иттербия, возбуждающее излучение поглощает ион-сенситизатор (иттербий), переходит на уровень $^2F_{5/2}$ и затем, безызлучательно передав энергию иону тулия, возвращается в исходное состояние. Ион тулия переходит в возбужденное состояние 3H_5 , релаксирует на уровень 3F_4 и, получая еще один квант энергии от иона иттербия, переходит в состояние 3F_2 , откуда релаксирует на уровень 3H_4 , при переходе с которого в основное состояние испускается излучение с длиной волны 800 нм. Ион в состоянии 3H_4 также может принять еще один квант энергии от иона иттербия и перейти в состояние 1G_4 . Переходы в нижележащие состояния с уровня 1G_4 сопровождается люминесценцией в красной ($^1G_4 \rightarrow ^3F_4$ – 650 нм) области спектра. Таким образом, для полос ап-конверсионной люминесценции ионов тулия в исходном стекле и стеклокерамики с Т-фазой требуется два фотона возбуждения, рис. 3.

Как видно, в образцах, прошедших сильную термообработку, наблюдается значения порядка процесса n меньше 2, рисунок 4. Для полосы в области 800 нм значение $n = 1.6$. Такое отклонение

часто связывают с распадом промежуточных возбужденных состояний вследствие безызлучательной релаксации. Предположительно, при возбуждении АКЛ в этой области имеет место также кросс-релаксационное взаимодействие между ионами тулия и иттербия, которое усиливается при включении ионов-активаторов в М-фазу ортониобатов, рисунок 3.19.

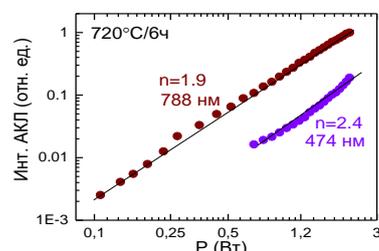


Рисунок 3 – Зависимость интенсивности от мощности излучения возбуждения для кооперативных процессов в стеклокерамике при температуре 720⁰С/6ч

На основе измеренных времен жизни ионов Yb^{3+} , и Tm^{3+} в возбужденном состоянии можно оценить эффективность переноса энергии между группами ионов в матрице (D – донор, A – акцептор), которая определяется отношением вероятности самого процесса переноса энергии к общей вероятности распада возбужденного состояния иона-донора D . Через времена жизни люминесценции ионов D и A эффективность процесса $D \rightarrow A$ определяется следующим образом: $\eta_{ET} = 1 - (\tau_{D-A}/\tau_D)$, где τ_{D-A} – время затухания люминесценции иона D в образце, активированном ионами (D , A), а τ_D – время жизни люминесценции образца, содержащего только ионы D . По измеренным временам затухания люминесценции иттербия образца с выделившейся М-фазой, активированного только ионами Yb^{3+} и образца, соактивированного ионами Yb^{3+} и Tm^{3+} , было определено, что эффективность ап-конверсионного переноса $Yb^{3+} \rightarrow Tm^{3+}$ для образца с выделившейся М-фазой (1000⁰С/6 ч.) составляет $\eta_{ET} = 89\%$. Это характеризует данные материалы как перспективные преобразователи излучения из ближней ИК области спектра в более коротковолновое излучение. Для исходного стекла, и стекла, прошедшего термообработку при 720⁰С, это значение оказалось существенно меньше: 45 % и 38 % соответственно.

Литература

- Sivakumar, S., van Veggel, F. C. M., & Raudsepp, M. (2005). Bright White light through up-conversion of a single NIR source from Sol–Gel-Derived thin film made with Ln^{3+} -doped LaF_3 nanoparticles. *Journal of the American Chemical Society*, 127(36), 12464-12465.
- Loiko P.A. [et.al.] “Transparent glass–ceramics with (Eu^{3+} , Yb^{3+}): $YNbO_4$ nanocrystals: crystallization, structure, optical spectroscopy and cooperative upconversion.” // *J. Lum.* – 2016 – Vol. 179, p. 64–73.