

УДК 535.372; 535.33

**НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ ИЗМЕРЕНИЯ АП-КОНВЕРСИОННОЙ
ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ В НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ АКТИВИРОВАННЫХ
СТЕКЛОКЕРАМИКАХ**

В.А. Асеев, Е.В. Колобкова, Я.А. Некрасова

Исследованы люминесцентные свойства свинцовофторосиликатных наноструктурированных стеклокерамик, активированных ионами иттербия и эрбия. Проведены измерения спектров люминесценции в видимом и ближнем ИК диапазоне при комнатной температуре (300 К) и температуре жидкого азота (77 К) при накачке на длине волны 975 нм. Построены зависимости спектров люминесценции исследуемых стеклокерамик от времени их вторичной термообработки и температуры образца.

Ключевые слова: люминесцентные свойства, редкоземельные ионы, низкие температуры.

Введение

В настоящее время большое внимание уделяется разработке люминофоров для создания энергоэффективных источников белого света. Одним из перспективных материалов для таких люминофоров являются материалы, активированные эрбием. Для наиболее эффективного свечения в видимой области необходимо применять матрицы с низкофононным спектром, например, бескислородные среды (халькогенидные или галогенидные материалы). Однако синтез таких сред сложен и дорог. Требуются специальные меры, которые предотвращают взаимодействие материала с окружающей атмосферой в процессе синтеза.

Сегодня более простым и дешевым способом является синтез оксифторидных стеклокерамик, в которых выделяется низкофононная нанокристаллическая фаза, включающая в себя ионы редких земель (например, эрбия, иттербия, и т.д.). Данный материал сочетает в себе свойства стекла и кристалла и имеет ряд достоинств: возможность прессования, создания образцов больших размеров, вытяжки волокна, а также возможность проведения ионного обмена для создания волноводных структур. Однако для получения заданных свойств необходимо оптимизировать параметры стеклокерамик по размеру и объему кристаллической фазы, которые, в свою очередь, зависят от длительности вторичной термообработки (т.е. термообработки, при которой наблюдается спонтанный рост кристаллической фазы в матрице стекла). Целью работы являлось исследование люминесцентных свойств наноструктурированной оксифторидной стеклокерамики, активированной ионами иттербия и эрбия, при комнатной температуре (300 К) и температуре жидкого азота (77 К). В задачи исследования входило изучение зависимости спектров люминесценции от времени термообработки и температуры образца.

Описание эксперимента

В работе исследовались образцы следующего состава: $30\text{SiO}_2-18\text{PbF}_2-7.5\text{Al}_2\text{O}_3-5\text{ZnF}_2-29\text{CdF}_2-3\text{YF}_3$. Концентрация ионов иттербия составляла 3 мол%, концентрация ErF_3 изменялась от 0,05 до 0,5 мол%. Определены температуры стеклования и начала первого пика кристаллизации. Эти данные использовались для выбора температур вторичной термообработки. Термообработка проводилась при температуре 515°C , время вторичной термообработки варьировалось от 30 до 600 мин. Данные рентгенофазового анализа позволяют сделать следующие выводы: при термообработке свинцовооксифторидных стекол, содержащих оксиды иттрия и лантаноидов, в том числе и при совместном введении различных лантаноидов и иттрия, выделяется кристаллическая фаза – кубическая, гранецентрированная, пространственная группа $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$. Размеры элементарной ячейки в случае фторида эрбия составляют $5,725 \text{ \AA}$ и в случае фторида иттербия – $5,7 \text{ \AA}$. Объем кристаллических фаз определяется количеством введенных фторидов лантаноидов или лантаноидов и иттрия. Выделяющиеся в виде наноразмерных кристаллов фазы являются кристаллическими фазами ряда новых соединений – лантаноидных оксифторидов свинца PbLnOF_3 . В зависимости от времени термообработки размер выделяющейся кристаллической фазы составил от 16 нм (2 ч) до 40 нм (10 ч). По данным рентгенофазового анализа сделан вывод о том, что ионы редкоземельных элементов играют роль центров нуклеации при росте свинцово-фторидной кристаллической фазы. Эрбий и иттербий входят в кристаллическую фазу, образуя соединение состава $\text{PbY}_x\text{Er}_{1-x}\text{OF}_3$, $\text{PbY}_x\text{Yb}_{1-x}\text{OF}_3$, а при их совместном введении – $\text{PbY}_x\text{Er}_y\text{Yb}_{1-x-y}\text{OF}_3$.

Измерения спектров люминесценции проводились в диапазонах длин волн 350–700 нм и 1400–1650 нм с шагом 0,1 нм при температурах 300 и 77 К. Схема установки для измерений спектров люминесценции представлена на рис. 1.

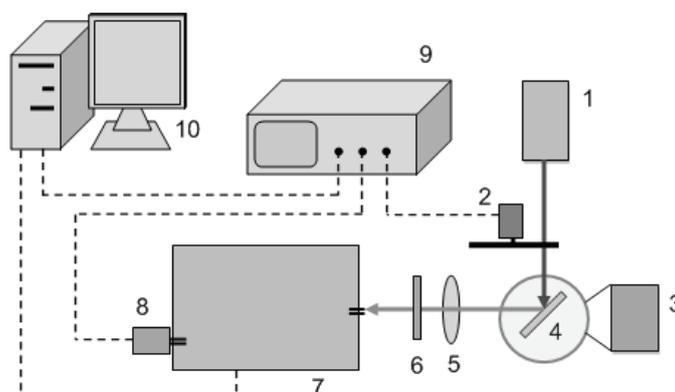


Рис. 1. Схема установки для регистрации спектров люминесценции: 1 – полупроводниковый лазер; 2 – модулятор; 3 – криостат; 4 – образец; 5 – линза; 6 – спектральный фильтр; 7 – монохроматор; 8 – приемник; 9 – синхронизируемый усилитель SR 850 DSP; 10 – компьютер

Возбуждение люминесценции осуществлялось с помощью диодного лазера 1 (975 нм). Излучение лазера после прохождения через модулятор 2 попадало на образец 4, который при низкотемпературных измерениях опускался в криостат с жидким азотом 3, полученное излучение попадало на собирающую линзу 5 и далее, проходя через спектральный фильтр 6, фокусировалось на входной щели монохроматора 7 и регистрировалось на приемнике 8. Сигнал от приемника усиливался при помощи цифрового синхронного усилителя 9 (модель SR 850 DSP) и обрабатывался на компьютере 10. Спектры люминесценции были нормированы на единицу по пику в красной области спектра ~ 650–670 нм.

Результаты и обсуждения

Проведем сравнение спектров люминесценции стекла и керамики при комнатной температуре (рис. 2). Как видно из рисунка, при комнатной температуре в спектре стеклокерамики наблюдаются 6 пиков люминесценции. Эти пики соответствуют следующим переходам: ${}^4G_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ (380 нм), ${}^2H_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ (415 нм), ${}^4F_{5/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ (475 нм), ${}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ (520 нм), ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ (550 нм), ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ (670 нм). Однако в спектре стекла наблюдается только 5 пиков в видимом диапазоне, полоса в УФ части отсутствует. Переходы в красной и зеленой области спектра получают при сложении двух фотонов накачки, а в синей – трех. Исходя из полученных графиков, можно сказать о том, что при термообработке происходит увеличение интенсивности пика люминесценции на 415 нм, в то же время люминесценция во всем остальном исследуемом спектральном диапазоне 450–575 нм будет уменьшаться относительно нормировочного пика.

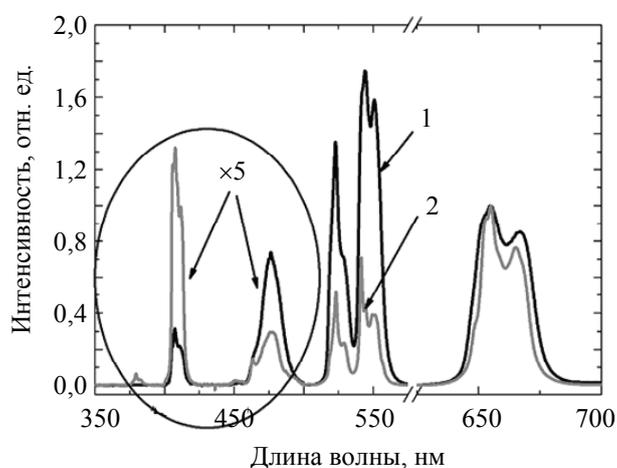


Рис. 2. Спектры люминесценции стекла (1) и стеклокерамики (2) ($T_{\text{изм}} = 300$ К)

Рассмотрим влияние времени термообработки на спектры люминесценции образцов (рис. 3). Из [1, 2] известно, что изменение времени термообработки приводит к изменению размеров кристаллической фазы. При увеличении времени термообработки, а следовательно, и размера кристаллической фазы, наблюдается увеличение относительной интенсивности в области 375–575 нм. Аналогичное поведение спектров будет наблюдаться при измерениях в условиях низких температур (рис. 4).

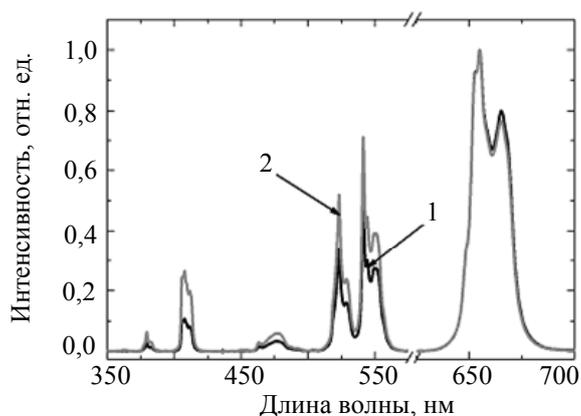


Рис. 3. Влияние времени термообработки на спектры люминесценции ($T_{\text{изм}} = 300$ К): (1) – время термообработки 120 мин; (2) – время термообработки 600 мин

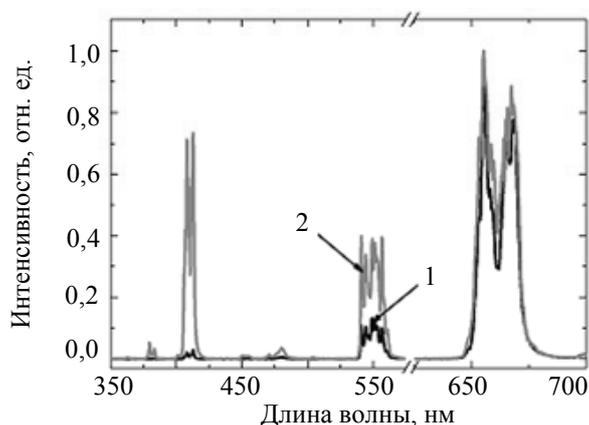


Рис. 4. Влияние времени термообработки на спектры люминесценции ($T_{изм} = 77$ К): (1) – время термообработки 120 мин; (2) – время термообработки 600 мин

Влияние температуры образца на форму спектров люминесценции иттербий-эрбиевой наностеклокерамики представлено на рис. 5. Надо отметить, что при комнатной температуре в видимой области в спектрах присутствуют полосы люминесценции на 520 и 550 нм, соответствующие переходам ${}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ и ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ соответственно (рис. 5, а). При температуре 77 К пик на 520 нм отсутствует. Это связано с тем, что не происходит температурное перераспределение между уровнями ${}^2H_{11/2}$ и ${}^4S_{3/2}$. Более наглядно сужение спектров люминесценции проявляется на пиках в районе 1,5 мкм (рис. 5, б). Это проявляется также и в видимой области на примере полосы ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ (рис. 6).

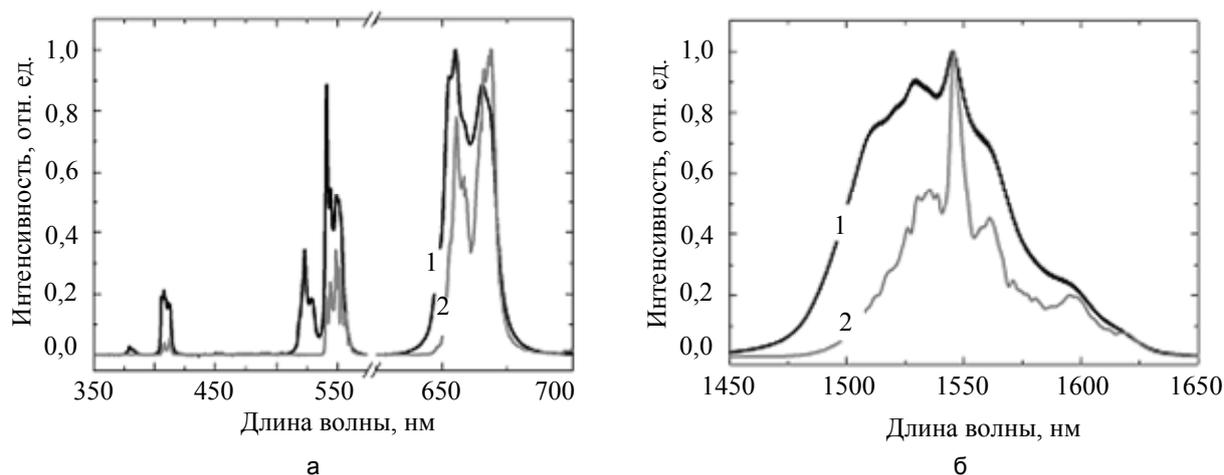


Рис. 5. Влияние температуры образца на спектры люминесценции в разных спектральных диапазонах (а, б): (1) – при 300 К; (2) – при 77 К (концентрация EgF_3 – 0,5 мол%)

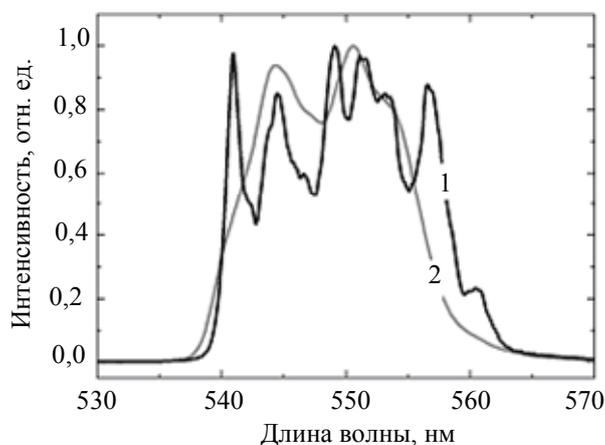


Рис. 6. Спектры люминесценции стекла (1) и стеклокерамики (2) ($T_{изм} = 77$ К)

Сравнение формы спектров показывает, что в стеклокерамике три дополнительных пика и штарковские подуровни проявляются более четко, чем в стекле. Причиной такого поведения спектров при вторичной термообработке является вхождение ионов эрбия в кристаллическую фазу.

Заключение

В ходе работы были исследованы люминесцентные свойства наноструктурированной стеклокерамики, активированной ионами иттербия и эрбия, при комнатной температуре (300 К) и температуре жидкого азота (77 К). Полученные результаты позволяют сделать следующие выводы:

- наблюдается интенсивная ап-конверсионная люминесценция в синей (415 нм), зеленой (475, 520 и 550 нм) и красной (~670 нм) области спектра;
- длительная термообработка приводит к выравниванию относительных интенсивностей полос в синей, зеленой и красной области спектра;
- при низкой температуре проявляется штарковская структура полос люминесценции.

Наличие полос люминесценции в видимой и УФ области спектра позволяет говорить о том, что полученные иттербий-эрбиевые наностеклокерамики могут быть использованы в качестве люминофоров для диодных энергоэффективных источников белого света.

Работа выполнена в рамках реализации ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 годы (контракт П412 12.05.2010, Минобрнауки РФ), а также в рамках гранта РФФИ №10-08-90036-Бел_а.

Литература

1. Асеев В.А., Голубков В.В., Клементьева А.В., Колобкова Е.В., Никоноров Н.В. Спектрально-люминесцентные свойства прозрачной свинцовофторидной наностеклокерамики, активированной ионами эрбия // Оптика и спектроскопия. – 2009. – Т. 106. – № 5. – С. 770–775.
2. Gouveia-Neto A.S., da Costa E.B., Bueno L.A., Ribeiro S.J.L. Red, green and blue upconversion luminescence in ytterbium-sensitized praseodymium-doped lead–cadmium–germanate glass // Optical Materials. – 2004. – V. 26. – P. 271–274.

- | | |
|-------------------------------------|--|
| <i>Асеев Владимир Анатольевич</i> | – Санкт-Петербургский государственный университет информационных технологий, механики и оптики, ассистент, Aseev@oi.ifmo.ru |
| <i>Колобкова Елена Вячеславовна</i> | – Санкт-Петербургский государственный университет информационных технологий, механики и оптики, доктор химических наук, профессор, Kolobok106@rambler.ru |
| <i>Некрасова Яна Андреевна</i> | – Санкт-Петербургский государственный университет информационных технологий, механики и оптики, студент, Nekrasova@oi.ifmo.ru |