

P18-2013-129

Г. М. Арзуманян<sup>1</sup>, В. В. Вартик<sup>1</sup>, А. И. Куклин<sup>1,4</sup>,  
Д. В. Соловьев<sup>1</sup>, Г. Е. Рачковская<sup>2</sup>, Г. Б. Захаревич<sup>2</sup>,  
Е. Е. Трусова<sup>2</sup>, Н. А. Скопцов<sup>3</sup>, К. В. Юмашев<sup>3</sup>

СПЕКТРАЛЬНО-СТРУКТУРНЫЕ  
ХАРАКТЕРИСТИКИ АП-КОНВЕРСИОННО  
ЛЮМИНЕСЦИРУЮЩИХ ОКСИФТОРИДНЫХ СТЕКОЛ  
И НАНОСТЕКЛОКЕРАМИК НА ИХ ОСНОВЕ,  
ДОПИРОВАННЫХ ИОНАМИ  $\text{Er}^{3+}$  И  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$

Направлено в «Journal of Luminescence»

---

<sup>1</sup> Объединенный институт ядерных исследований, Дубна

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

<sup>3</sup> Белорусский национальный технический университет, Минск

<sup>4</sup> Московский физико-технический институт, Долгопрудный, Россия

Спектрально-структурные характеристики ап-конверсионно люминесцирующих оксифторидных стекол и наностеклокерамик на их основе, допированных ионами  $\text{Er}^{3+}$  и  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$

Данная работа посвящена изучению спектральных и структурных характеристик ап-конверсионно люминесцирующих (АКЛ) прозрачных оксифторидных стекломатериалов, допированных редкоземельными элементами  $\text{Er}^{3+}$  и  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ . При возбуждении лазером с длиной волны 980 нм были зарегистрированы три полосы АКЛ в зеленом, красном и ближнем ИК-диапазонах для всех исследуемых образцов как до, так и после их термообработки. В образцах, прошедших термообработку, интенсивность ап-конверсии значительно возросла, что связано с формированием нанокристаллической фазы фторида свинца  $\text{PbF}_2$  в стеклянной матрице (наностеклокерамика). Структурный анализ образцов, проведенный методами малоуглового рассеяния нейтронов (МУРН) и рентгенофазового анализа (РФА), показал кластерную организацию нанокристаллов  $\text{PbF}_2$  в термообработанных образцах.

Работа выполнена в Центре коллективного пользования (ЦКП) «Нанобиофotonика» ОИЯИ.

Препринт Объединенного института ядерных исследований. Дубна, 2013

Up-Conversion Luminescence of Oxyfluoride Glasses and Nano-glass-ceramics Based on Them, Doped with  $\text{Er}^{3+}$  and  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  Ions: Spectral and Structural Characteristics

The paper is devoted to the study of spectral and structural characteristics of up-conversion luminescent (UCL) transparent oxyfluoride glass materials doped with rare earth elements  $\text{Er}^{3+}$  and  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ . Excited with the 980 nm laser, green, red and near IR UCL bands were registered for all samples under study, both before and after their heat treatment. In the heat treated samples the intensity of the up-conversion increased significantly due to the formation of nano-crystalline phase of lead fluoride  $\text{PbF}_2$  in a glass matrix (nano-glass-ceramics). The structural analysis of the samples conducted with the method of small-angle neutron scattering (SANS) and the X-ray diffraction analysis (XRD) showed the cluster organization of nanocrystals of  $\text{PbF}_2$  in heat treated samples.

The investigation has been performed at the Multi Access Centre «Nanobiophotonics», JINR.

Preprint of the Joint Institute for Nuclear Research. Dubna, 2013

## ВВЕДЕНИЕ

Развитие современных наукоемких технологий, в том числе и нанотехнологий, требует создания устойчивых и экологически чистых приборов. В оптике одна из таких технологий основана на спектральном преобразовании излучения, в частности, на ап-конверсионном эффекте. основополагающие идеи ап-конверсии зародились свыше 50 лет назад в работах Н. Бломбергена (N. Bloembergen) и Ф. Оузела (F. Auzel) [1–3]. В дальнейшем на протяжении нескольких десятилетий этот процесс, фактически представляющий собой антистоксовый вид излучения, широко изучался многими авторами и получил ряд интересных практических применений, среди которых коротковолновые лазеры, различные оптоэлектронные устройства, биолюминофоры и т. д. [4–10]. В настоящее время интерес к явлению ап-конверсии приобрел новый импульс в связи с синтезом современных матричных элементов, содержащих различные наноконкомпозиты.

В качестве матриц чаще всего используют фториды, хлориды, галлиды, оксиды и другие материалы, обладающие низкой энергией фононов, химической стойкостью, механической прочностью и термической стабильностью. Известно, что эффективность ап-конверсии строго зависит от безрадиационных переходов допированных в матрицу элементов, т. е. от энергии фононов — тепловых колебаний атомов кристаллической решетки матрицы: чем она ниже, тем меньше потери энергии и тем интенсивнее процесс преобразования излучения. Наиболее эффективной ап-конверсия получается при допировании оптически инертных матриц ионами лантанидов, входящих в состав группы редкоземельных элементов (РЗЭ). Это обусловлено тем, что лантаниды, обычно встречающиеся в трехвалентном состоянии, обладают богатой структурой энергетических уровней в широком спектральном диапазоне. Такие структуры эффективны для осуществления многофотонных процессов поглощения и последующего преобразования возбуждающего излучения. В частности, ап-конверсионные материалы могут поглощать несколько низкоэнергетических фотонов в инфракрасной части спектра с последующей люминесценцией высокоэнергетических фотонов в видимой области. Для этого требуется два или более метастабильных энергетических состояния для относительно длительного «хранения» энергии поглощенных фотонов.

Процесс ап-конверсии наиболее изучен при допировании различных матриц ионами  $\text{Er}^{3+}$  и  $\text{Yb}^{3+}$ . На рис. 1 схематически показаны энергетические

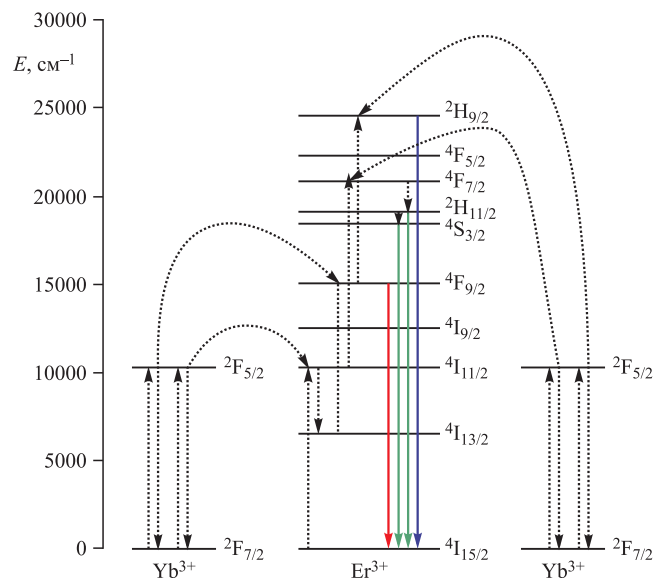


Рис. 1. Энергетические уровни пары  $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$

уровни такой пары РЗЭ и возможные механизмы ап-конверсионной люминесценции.

Ион иттербия обладает высоким эффективным сечением поглощения в ИК-области,  $\sigma = 1,78 \cdot 10^{-21} \text{ см}^2$ , поэтому является перспективным для использования в качестве донора-сенситизатора. А ион эрбия (активатор) обеспечивает высокое время жизни метастабильных состояний (миллисекунды), на которые происходит передача энергии [11–13]. Такая система позволяет существенно улучшить интенсивность излучения ап-конверсионной люминесценции путем передачи энергии от  $\text{Yb}^{3+}$  в возбужденные состояния активатора.

Особый интерес представляют оксифторидные (ОФ) стекла и наностеклокерамика на их основе, сочетающие в себе оптические свойства низкофонных фторидных нанокристаллов, высокую химическую и механическую стабильность, характерную для оксидов, а также оптическое качество силикатных стекол [14–17]. В настоящей работе для изучения ап-конверсионной люминесценции оксифторидных стекол и формирования на их основе наностеклокерамики были выбраны четыре ОФ-стекла с различными матрицами, три из которых допированы ионами только  $\text{Er}^{3+}$ , а один образец — парой  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ . Образцы стекол были синтезированы в Белорусском государственном технологическом университете (БГТУ). Спектры поглощения этих образцов измерены в Белорусском национальном техническом универ-

ситете (БНТУ). А люминесцентные и структурные характеристики исследованы в Объединенном институте ядерных исследований (ОИЯИ) с помощью многомодальной оптической платформы «КАРС-микроскоп» и метода малоуглового рассеяния нейтронов (МУРН) для определения структурных особенностей образцов.

## 1. ОПИСАНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТА

**1.1. Образцы.** Стекланные матрицы, в состав которых в качестве допантов вводились редкоземельные ионы  $\text{Er}^{3+}$  и  $\text{Yb}^{3+}$ , были синтезированы на основе трех оксифторидных стеклообразующих легкоплавких систем:

- 1)  $\text{SiO}_2\text{-PbO-PbF}_2\text{-Er}_2\text{O}_3$ ,
- 2)  $\text{SiO}_2\text{-GeO}_2\text{-PbO-PbF}_2\text{-Er}_2\text{O}_3$ ,
- 3)  $\text{GeO}_2\text{-PbO-PbF}_2\text{-Er}_2\text{O}_3$ ,

и тугоплавкой системы

- 4)  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-NaF-LiF-Er}_2\text{O}_3\text{-YbF}_3$ .

Синтез легкоплавких стекланных матриц осуществлялся при температуре  $(950 \pm 50)^\circ\text{C}$  с выдержкой в течение 30 мин в электрической силитовой печи, а тугоплавкой матрицы — при температуре  $(1450 \pm 50)^\circ\text{C}$  в течение 1 ч в газовой пламенной печи в корундовых тиглях емкостью 25 мл. В качестве сырьевых материалов использовались аморфный диоксид кремния, диоксид германия, оксиды алюминия, иттрия, свинца, углекислый натрий, оксид эрбия, фториды натрия, лития, свинца и иттербия марок «осч», «ч» и «хч». Все компоненты взвешивались на электронных весах, тщательно перемешивались, засыпались в корундовые тигли, которые загружались в холодную печь. Скорость подъема температуры в печах составляла  $300^\circ\text{C}$  в час. Синтезированные стекла характеризовались высокой прозрачностью, гомогенностью и устойчивостью стеклообразного состояния. Из готовой стекломассы методом литья в металлические формы отливались заготовки стекла, которые подвергались отжигу для снятия внутренних напряжений. Из отожженных стекол изготавливались плоскопараллельные полированные образцы (1–4) толщиной 1–2 мм для исследования спектрально-люминесцентных и структурных свойств (рис. 2).

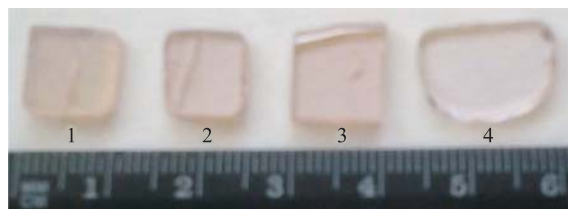


Рис. 2. Фотография экспериментальных образцов

Концентрация ионов  $\text{Er}^{3+}$  в первых трех образцах составляет  $4,4 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$  (1 моль %  $\text{Er}_2\text{O}_3$ ), а в четвертом образце, допированном двумя РЗЭ, концентрация эрбия  $1,48 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$  (0,3 моль %  $\text{Er}_2\text{O}_3$ ), иттербия  $9,84 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$  (4,3 моль %  $\text{YbF}_3$ ), с соотношением ионов эрбия и иттербия 1 : 6,6.

Наноструктурированная прозрачная стеклокерамика изготавливалась путем направленной кристаллизации силикатного (1) и силикогерманатного (2) оксифторидных стекол. Наноразмерная структура в стеклянных матрицах формировалась при термической обработке исходных стекол, температура которой соответствовала температуре стеклования  $T_g$ . Термообработка стекол проводилась при температуре  $350 \text{ }^\circ\text{C}$  с различной длительностью прогрева от 5 до 40 ч. Идентификация кристаллической фазы, выделившейся при термообработке исходных стекол, проводилась на основании результатов рентгенофазового анализа (РФА) по американской рентгенометрической картотеке [18]. РФА выполнен на рентгеновском дифрактометре D8 Advance фирмы «Bruker» (Германия).

**1.2. Экспериментальные установки.** *1.2.1. Многомодальная оптическая платформа КАРС.* Ап-конверсионная люминесценция была исследована на оптической платформе КАРС, общий вид которой показан на рис. 3.



Рис. 3. Многомодальная оптическая платформа «КАРС-микроскоп»

КАРС-микроскоп представляет собой лазерный сканирующий конфокальный микроскоп, подробное описание которого изложено в [19, 20]. Эта платформа разработана для проведения исследований по микроскопии и спектроскопии спонтанного рамановского рассеяния света и его нелинейной модификации — вынужденного когерентного комбинационного рассеяния, получившего название КАРС (когерентное антистоксово рассеяние света). Как и в любом сканирующем лазерном микроскопе, на данной платформе регистрируется отклик среды на воздействие лазерного излучения, которое может возбуждать люминесценцию (одnofотонную, многофотонную), спон-

танное и вынужденное комбинационное (рамановское) рассеяние, другие нелинейные эффекты и просто рэлеевское рассеяние. Возможность регистрации отклика среды в антистоксовой части спектра была использована нами для регистрации спектров ап-конверсионной люминесценции. Для этого мы применяли пикосекундный лазер (6 пс) с перестраиваемой длиной волны в диапазоне 690–990 нм, работающий в режиме пассивной синхронизации мод с частотой следования импульсов 85 МГц. Во всей перестроечной спектральной полосе ширина линии излучения составляет 5–7 см<sup>-1</sup> при типичных значениях выходной мощности от 60 до 150 мВт. Для фокусировки лазерного излучения на поверхности или в объеме образцов использовался объектив Olympus LUCPLFN 40X (NA-0.6).

Люминесценция, в том числе и ап-конверсионная, анализировалась монохроматором-спектрографом модели MS-5004i (фокусное расстояние 520 мм). Это высокоэффективный спектральный анализатор, оснащенный автоматизированной турелью с четырьмя решетками и двумя выходами. В качестве входной щели служит конфокальное отверстие. Для обеспечения необходимой спектральной области и спектрального разрешения в MS-5004i используются три нарезные дифракционные решетки (150, 600 и 1800 штр./мм), а также решетка Эшелье. Спектральное разрешение решетки 600 штр./мм составляет 1,8 см<sup>-1</sup>. На выходе монохроматора излучение регистрировалось с помощью CCD-камеры HS 101H производства фирмы PROSCAN (Белоруссия) с использованием матрицы фирмы «Hamamatsu», обеспечивающей область спектральной чувствительности в диапазоне от 200 до 1100 нм.

*1.2.2. Спектрометр малоуглового рассеяния ЮМО.* Малоугловое рассеяние нейтронов — это метод структурного анализа конденсированных сред с низким пространственным разрешением путем измерения и анализа зависимости интенсивности когерентного упругого рассеянного излучения от вектора рассеяния [21, 22]. Диапазон значений модулей векторов рассеяния соответствует размерам структурных деталей от долей до сотен нанометров. Важнейшей особенностью малоуглового рассеяния является возможность неразрушающего анализа внутреннего строения разупорядоченных систем. Зачастую его применение — единственный способ получения информации о структуре образцов с хаотическим расположением неоднородностей наноразмерного диапазона [23]. Особенно важным является тот факт, что с помощью малоуглового рассеяния можно изучать образцы в их естественном состоянии, без какой-либо специальной подготовки.

Эксперименты по МУРН проводились на спектрометре ЮМО импульсного реактора ИБР-2 ОИЯИ [24, 25]. Основные узлы и детали спектрометра изображены на рис. 4. Размер и расходимость пучка нейтронов формируется коллиматорной системой 4, 6 так, что нейтроны образуют пучок от 8 до 22 мм в диаметре с интенсивностью до  $2,6 \cdot 10^7$  нейтронов. Образцы помещаются в специальный бокс, подогреваемый и охлаждаемый с помощью термостата 7

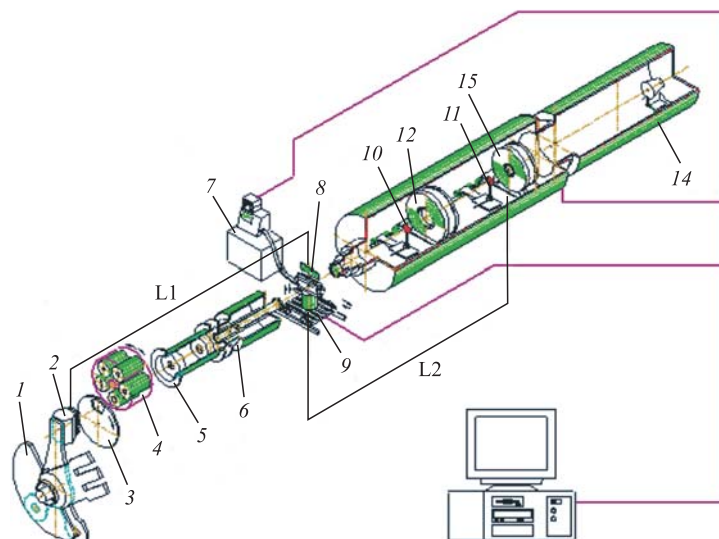


Рис. 4. Установка малоуглового рассеяния ЮМО: 1 — отражатели; 2 — зона реактора с замедлителем; 3 — прерыватель; 4 и 6 — первый и второй коллиматоры; 5 — вакуумная труба; 7 — термостат; 8 — термостатируемая кассета с образцами; 9 — стол образцов; 10, 11 — ванадиевые стандарты; 12 — первый кольцевой детектор с центральным отверстием 200 мм; 13 — второй кольцевой детектор с центральным отверстием 80 мм; 14 — детектор прямого пучка

с рабочим диапазоном температур от  $-20$  до  $+200$  °С. В боксе установлен держатель для кювет с образцами. Поток нейтронов, рассеянный на образце 8, попадает в ступенчатый вакуумный нейтроновод, где расположены кольцевые детекторы нейтронов 12, 13, а также детектор прямого пучка 14.

Управление механическими узлами спектрометра, а также контроль над всеми параметрами установки в целом осуществлялись с помощью программного обеспечения SONIX [26], а первичная обработка экспериментальных данных — с помощью программного комплекса SAS [27, 28].

## 2. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

**2.1. Данные РФА и МУРН.** Для выявления структурных особенностей исследуемых образцов были проведены исследования методом РФА и МУРН.

Результаты РФА показали, что в процессе термической обработки исходных стекол 1 и 2 в стеклянной матрице происходит формирование нанокристаллической фазы фторида свинца  $PbF_2$ . На рис. 5 представлена дифракто-



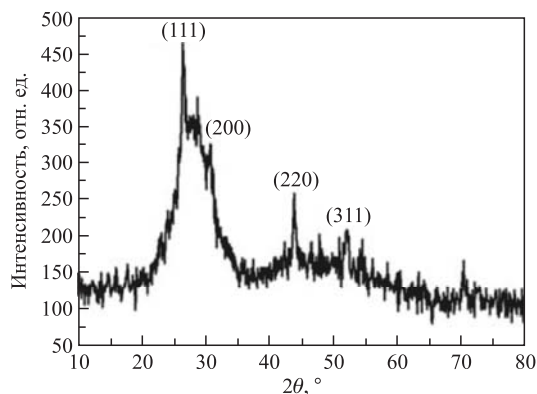


Рис. 5. Дифрактограмма термообработанного стекла 1

грамма термообработанного стекла 1, на которой четко фиксируются дифракционные максимумы, соответствующие межплоскостным расстояниям кристалла  $\text{PbF}_2$  [17]. Дифракционные максимумы термообработанных стекол 1 и 2 идентичны.

Средний диаметр нанокристаллов определялся из уширения рентгеновских линий по формуле Шеррера [18]

$$D = K\lambda / \Delta(2\theta) \cos \theta,$$

где  $\lambda$  — длина волны рентгеновского излучения (при использовании  $\text{CuK}_\alpha$  длина волны  $1,54 \text{ \AA}$ );  $\Delta(2\theta)$  — ширина отражения на половине высоты пика (в радианах);  $K$  — константа, равная 1, и составил 9–10 нм для образцов наностеклокерамик 1 и 2.

Можно предположить следующий механизм формирования нанокристаллической фазы фторида свинца в стеклянной матрице. В процессе варки стекла в расплаве происходит фазовое разделение. Одна из фаз обогащена фторидом свинца. В процессе термической обработки на границе раздела фаз зарождаются центры кристаллизации, вокруг которых с ростом температуры и длительности термообработки формируется и выделяется кристаллическая фаза, в данном случае фторид свинца, в кристаллическую решетку которого встраиваются ионы трехвалентного эрбия  $\text{Er}^{3+} : \text{PbF}_2$ . Управляя температурно-временным режимом формирования кристаллической фазы, можно вырастить кристаллы различного размера от нано- до ситалловой (мелкодисперсной) и грубокристаллической структур.

Данные РФА хорошо согласуются с результатами МУРН. Для сравнительной оценки результатов на рис. 6 приведены нормированные кривые малогоуглового рассеяния исследуемых образцов 1 и 2 до и после термообработки.

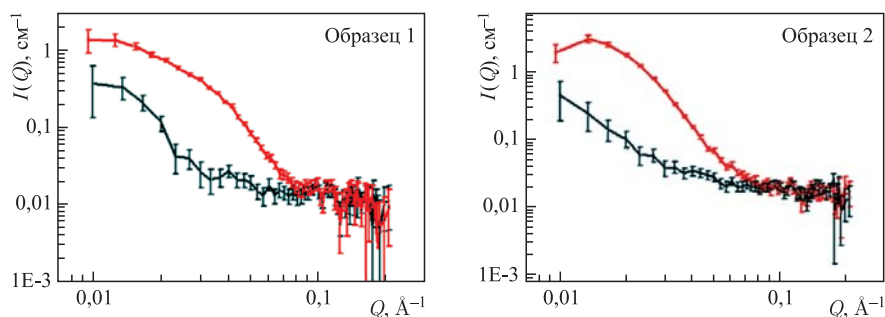


Рис. 6. Кривые МУРН для образцов 1 и 2. Красная кривая соответствует термообработанному образцу, а черная — исходному

Кривые получены программой обработки экспериментальных данных, где в качестве фонового образца для всех кривых использовалось рассеяние в отсутствие образца.

Видно, что кривые МУРН для исходного и термообработанного образца различаются, что указывает на произошедшие структурные изменения. Была также построена трехмерная модель (*ab initio model*) формы образовавшейся структуры с помощью программного пакета ATSAS [29]. Для этого были использованы кривые МУРН для термообработанных образцов 1 и 2, где в качестве фона использовались их соответствующие исходные образцы (рис. 7). Это позволяет исключить как рассеяние от самой матрицы, так и некогерентную составляющую.

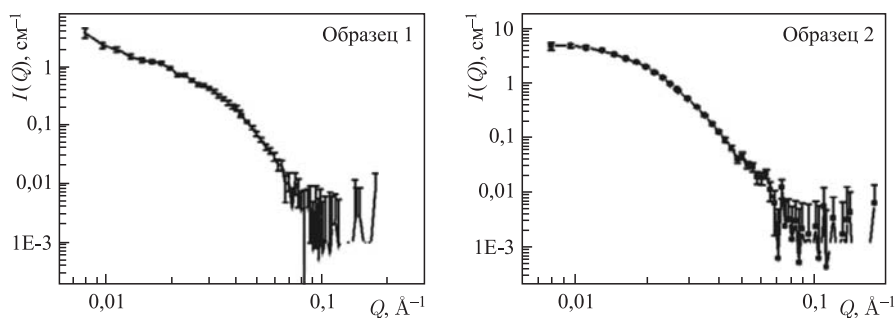


Рис. 7. Зависимость дифференциального сечения рассеяния от значения модуля вектора рассеяния. Кривые приведены для термообработанных образцов 1 и 2

На рис. 8 и 9 представлены проекции полученных моделей для образцов 1 и 2 соответственно.

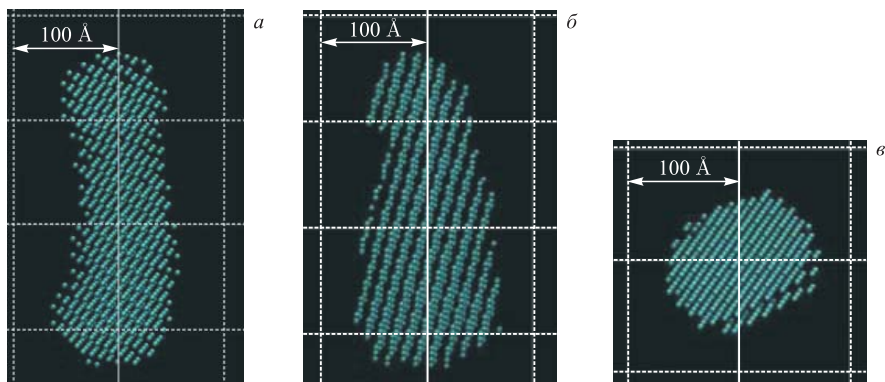


Рис. 8. Проекция полученных моделей для образца 1: вид спереди (а), сбоку (б) и сверху (в)

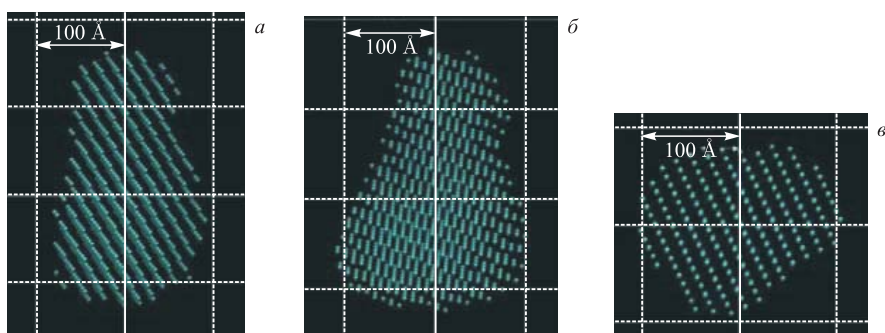


Рис. 9. Проекция полученных моделей для образца 2: вид спереди (а), сбоку (б) и сверху (в)

Результаты показали, что размеры и форма образовавшихся структур указывают на кластерную организацию нанокристаллов, наблюдаемых с помощью РФА. В частности, размеры для образца 1 составляют в поперечном сечении около 10 нм, что соответствует размерам нанокристаллов, полученных с помощью РФА, и 30 нм в продольном направлении. Исходя из этого можно предположить, что кластеры состоят из 3–4 нанокристаллов. Поскольку метод МУРН является методом низкого разрешения, то для подтверждения кластерной организации нанокристаллов планируются дополнительные исследования.

В предположении, что рассеяние нейтронов происходит на кластерах фторида свинца, была рассчитана их концентрация в образцах:

$$c = \frac{I_0}{(\Delta\rho)^2 \cdot V^2},$$

где  $I_0$  — интенсивность в нулевом угле;  $\Delta\rho$  — разность плотностей длины рассеяния нейтронов для матрицы и кластеров фторида свинца (контраст);  $V$  — объем кластера.

Для расчета использованы значения объемов кластеров и интенсивности рассеяния в нулевом угле, которые дает пакет ATSAS. Данные обобщены в таблице.

**Параметры доменов фторида свинца  $\text{PbF}_2$**

Образец	$I_0, \text{см}^{-1}$	$\Delta\rho, \text{\AA}^{-2}$	$V, \text{\AA}^3$	$c, \text{см}^{-3}$
1	2,2	$4,29 \cdot 10^{-6}$	$2,42 \cdot 10^6$	$2 \cdot 10^{14}$
2	6,45	$4,29 \cdot 10^{-6}$	$4,94 \cdot 10^6$	$1,4 \cdot 10^{14}$

Таким образом, в результате данного исследования показано, что термообработка силикатного и силикогерманатного оксифторидных стекол, активированных ионами эрбия, позволяет получить ап-конверсионно люминесцирующую наностеклокерамику, в которой нанопфаза представлена нанокристаллами фторида свинца со средним размером 10 нм. Построение формы модельного трехмерного объекта по кривым малоуглового рассеяния нейтронов выявило кластерную организацию нанокристаллов  $\text{PbF}_2$ , а также позволило рассчитать концентрацию кластеров в образцах.

**2.2. Спектры поглощения и ап-конверсионной люминесценции.** Спектры поглощения образцов измерены на спектрофотометре Varian Cary 5000. На рис. 10–12 приведены спектры поглощения ионов  $\text{Er}^{3+}$ , измеренные в диапазонах 500–570 нм (а), 630–700 нм (б) и 780–820 нм (в). Для всех образцов в видимой области спектра наблюдаются три полосы поглощения, соответствующие переходам иона  $\text{Er}^{3+}$ :  ${}^4\text{I}_{15/2} \rightarrow {}^2\text{H}_{11/2}$  (520 нм),  ${}^4\text{I}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{S}_{3/2}$  (540 нм) и  ${}^4\text{I}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{F}_{9/2}$  (650 нм). В ближней ИК-области наблюдается полоса с максимумом около 802 нм, которая соответствует переходу  ${}^4\text{I}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}$  эрбия.

Согласно данным РФА термообработка образцов силикатного (1) и силикогерманатного (2) стекол приводит к выделению в стеклянной матрице кристаллической фазы  $\text{Er}:\text{PbF}_2$  и получению наностеклокерамики. Вследствие изменения локального окружения иона  $\text{Er}^{3+}$  в наностеклокерамике происходит искажение внешних электронных оболочек эрбия. Этот эффект проявляется в спектрах поглощения эрбия в наностеклокерамике (рис. 10, 11). Так, полосы иона эрбия становятся структурированными, появляются новые пики, более характерные для кристаллических матриц.

На рис. 12, в представлен спектр поглощения иона иттербия в стекле (образец 4), ему соответствует переход  ${}^2\text{F}_{7/2} \rightarrow {}^2\text{F}_{5/2}$ . На фоне мощной полосы поглощения иттербия спектр эрбия слабозаметен. Пик полосы поглощения иттербия расположен на длине волны 976 нм, спектральная ширина

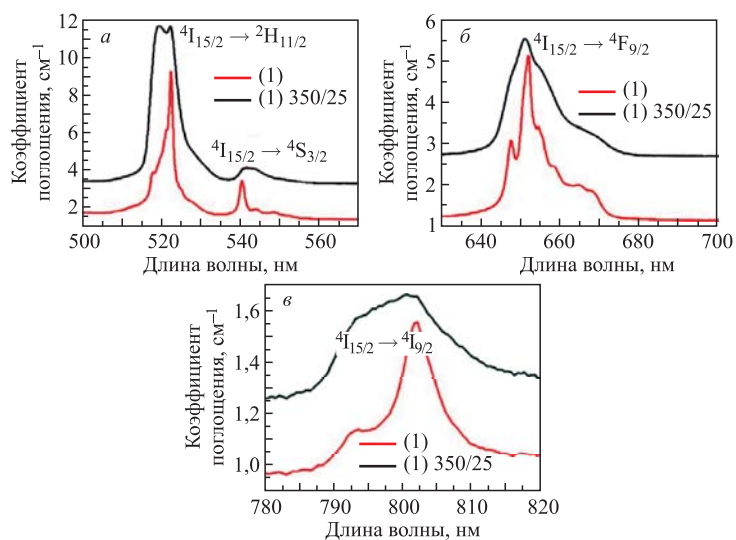


Рис. 10. Спектры поглощения образца 1: черная кривая — до термообработки, красная кривая — после термообработки

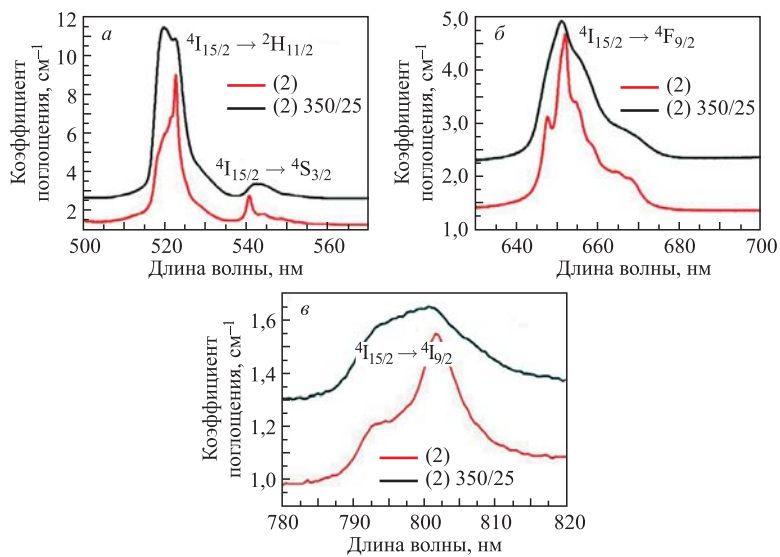


Рис. 11. Спектры поглощения образца 2: черная кривая — до термообработки, красная кривая — после термообработки

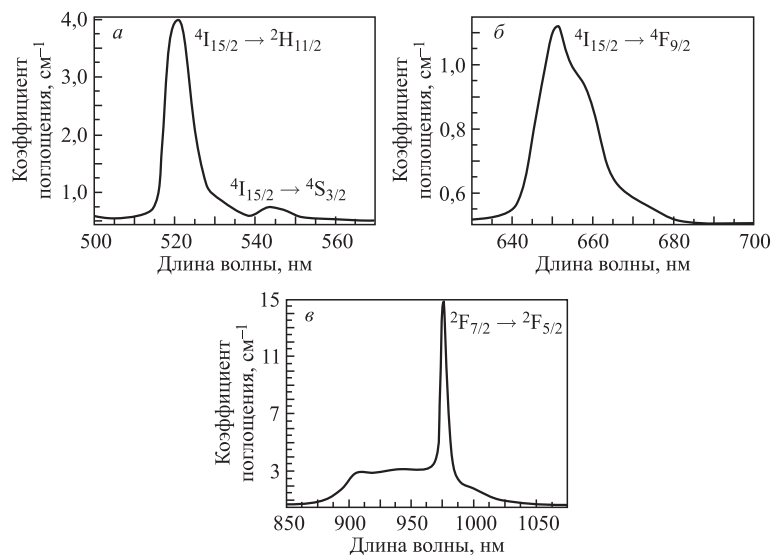


Рис. 12. Спектры поглощения образца 4

на полувысоте составляет 6,9 нм, что вполне достаточно для возбуждения как нашим лазером, так и коммерчески доступными лазерными диодами.

На рис. 13, *a* представлены спектры АКЛ образцов 1–3 до термообработки при возбуждении лазерным излучением на длине волны 980 нм и мощностью 12 мВт. Следует отметить, что спектры АКЛ для исходных образцов со схожими матрицами, допированными ионами  $\text{Er}^{3+}$ , не всегда наблюдались другими авторами (в частности, [30, 31]).

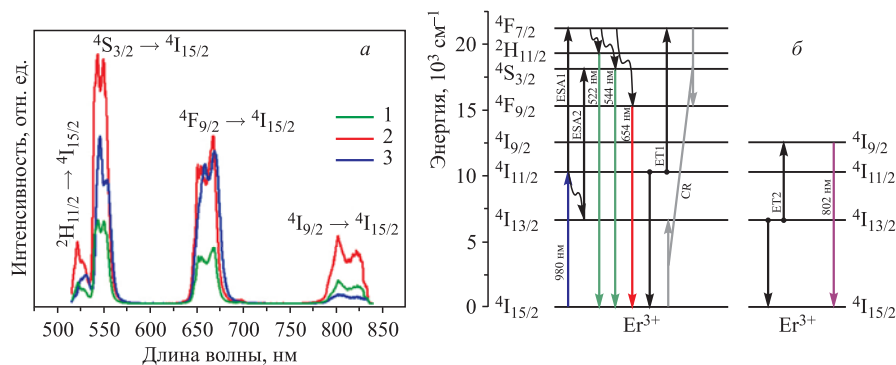


Рис. 13. Спектры АКЛ образцов 1–3 до термообработки в диапазоне 500–850 нм (*a*) и энергетическая диаграмма ионов  $\text{Er}^{3+}$  с возможными механизмами излучения АКЛ (*b*)

При облучении исследуемых образцов ИК-излучением ион  $\text{Er}^{3+}$  напрямую поглощает фотон, в результате чего переходит в метастабильное возбужденное состояние  $^4\text{I}_{11/2}$ . Далее часть электронов через механизмы возбуждения поглощенного состояния ESA1 (Excited State Absorption) и передачу энергии ET1 (Energy Transfer) заселяют уровень  $^4\text{F}_{7/2}$ , откуда безызлучательно релаксируют на уровни  $^2\text{H}_{11/2}$ ,  $^4\text{S}_{3/2}$  и  $^4\text{F}_{9/2}$ . Другая же часть электронов после безызлучательной релаксации на метастабильный уровень  $^4\text{I}_{13/2}$  через процесс ESA2 переходят на уровень  $^4\text{S}_{3/2}$ . С этих трех уровней и происходит далее излучение АКЛ в виде двух зеленых спектральных полос с максимумами на 522 и 544 нм, а также одной красной полосы с пиком на 654 нм.

Наряду с зеленой и красной полосой АКЛ для всех трех образцов была зарегистрирована АКЛ-полоса в ближней ИК-области с максимумом пика на 802 нм (рис. 13, *a*). Формирование этой полосы АКЛ связано со следующим процессом: часть электронов с уровня  $^4\text{I}_{13/2}$  путем передачи энергии (ET2) переходят на уровень  $^4\text{I}_{9/2}$ , откуда и излучают соответствующую ИК-полосу.

Образец под номером 4 с алюмосиликатной матрицей был содопирован двумя РЗЭ:  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ . Как уже отмечалось выше, сечение поглощения ионов иттербия в ИК-диапазоне 880–1020 нм гораздо выше, чем ионов эрбия, а потому  $\text{Yb}^{3+}$  является эффективным донором в формировании АКЛ посредством резонансной передачи энергии ионам  $\text{Er}^{3+}$  (рис. 14, *б*).

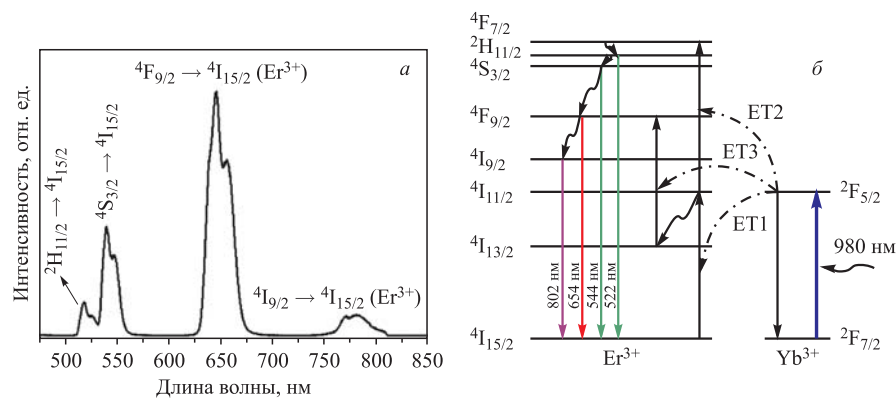


Рис. 14. Спектр АКЛ четвертого образца в диапазоне 500–1200 нм (*a*), энергетическая диаграмма содопированных ионов  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  (*б*)

В видимой части люминесцентного спектра образца 4 регистрировались те же полосы АКЛ, что и для трех других образцов, однако, как видно из рис. 14, *a*, по интенсивности здесь превалирует красная полоса люминесценции с пиком на 654 нм, соответствующая переходу  $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ . Это, вероятно, связано со вкладом в заселенность уровня  $^4\text{F}_{9/2}$  двух механизмов:

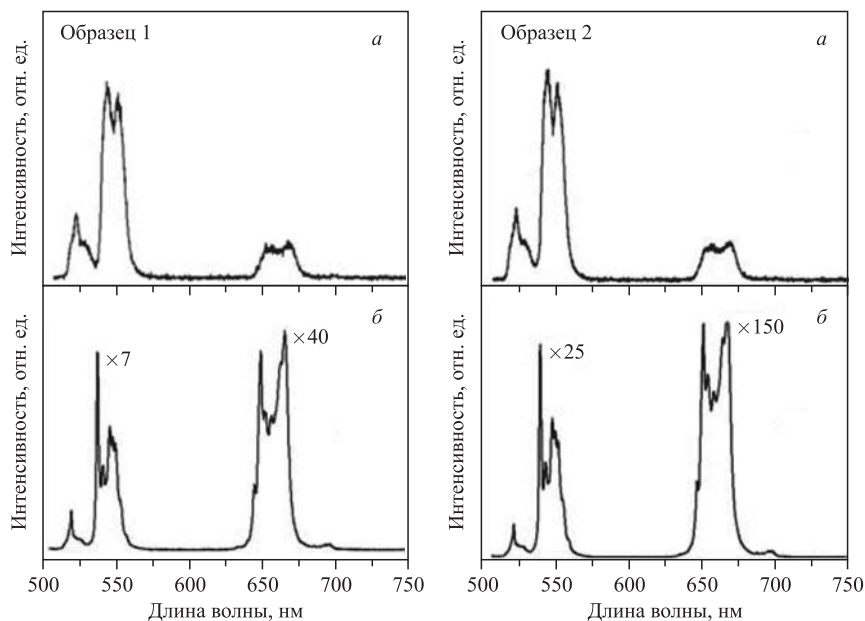


Рис. 15. Спектры АКЛ образцов 1 и 2 до (а) и после (б) термообработки

за счет передачи энергии от иона  $\text{Yb}^{3+}$  и безызлучательной релаксации с вышележащих уровней  ${}^2\text{H}_{11/2}$  и  ${}^4\text{S}_{3/2}$ .

На рис. 15 представлены спектры АКЛ силикатного (образец 1) и силикогерманатного (образец 2) оксифторидных стекол до и после их термообработки при температуре  $350\text{ }^\circ\text{C}$  в течение 25 и 10 ч соответственно. Видно, что интенсивность АКЛ в термообработанных образцах заметно возрастает: приблизительно в 7 раз в зеленой полосе и в 40 раз в красной для образца 1 и около 20 раз в зеленой полосе и 150 раз в красной для образца 2. Столь эффективное увеличение интенсивности АКЛ связано с формированием в стеклянной матрице нанокристаллической фазы (стеклокерамики) фторида свинца  $\text{PbF}_2$ . Поскольку ионы  $\text{Er}^{3+}$  сосредоточиваются в основном в кристаллической решетке  $\text{PbF}_2$ , то расстояние между ними сокращается. В результате этого начинают работать межионные взаимодействия, что приводит к активации процессов передачи энергии и эффективному близрезонансному процессу кросс-релаксации CR (рис. 13, б) с участием пары  $\text{Er}^{3+}$ – $\text{Er}^{3+}$  ( ${}^4\text{F}_{7/2}, {}^4\text{I}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{F}_{9/2}, {}^4\text{I}_{13/2}$ ). В этом случае уровень  ${}^4\text{F}_{9/2}$  значительно заселяется с уровня  ${}^4\text{F}_{7/2}$ , что и приводит к усилению интенсивности красной полосы АКЛ-излучения. Кроме того, в термообработанных образцах 1 и 2 ионы  $\text{Er}^{3+}$  находятся в локальном окружении кристаллической решетки фторида свинца, фононная энергия которой значительно ниже ( $\sim 250\text{ см}^{-1}$ ) фо-



нонной энергии силикатной матрицы стекла ( $\sim 1000 \text{ см}^{-1}$ ) [31]. Это, в свою очередь, также благоприятствует росту интенсивности ап-конверсионной люминесценции в термообработанных образцах.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате выполненных исследований синтезированы ап-конверсионно люминесцирующие стекла, допированные ионами РЗЭ  $\text{Er}^{3+}$  и  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ . В процессе термообработки силикатного и силикогерманатного исходных стекол созданы новые ап-конверсионно люминесцирующие стеклокерамики, активированные ионами эрбия, нанокристаллической фазой которых является фторид свинца, в кристаллическую решетку которого встраиваются ионы трехвалентного эрбия  $\text{Er}^{3+}:\text{PbF}_2$ . Для таких образцов интенсивность всех регистрируемых полос АКЛ, особенно красной, значительно возрастает ( $\sim 150$  раз) по сравнению с исходными образцами.

По нашим сведениям, впервые с помощью программы ATSAS на основе экспериментальных кривых рассеяния МУРН была построена модель формы трехмерного объекта для термообработанных образцов, демонстрирующая кластерную структуру организации нанокристаллической фазы фторида свинца.

Созданные стеклокерамики могут быть использованы в оптоэлектронике, в качестве ап-конвертеров, усиливающих эффективность солнечных батарей, и в других приложениях.

**Благодарности.** Авторы выражают благодарность Анатолию Шараковскому — научному сотруднику Института физики твердого тела Латвийского университета (Рига) — за полезные советы и научные консультации при подготовке данной публикации, а также Анне Капитоновой — помощнику директора ЦКП «Нанобиофотоника» (ОИЯИ) — за помощь в оформлении рукописи.

## ЛИТЕРАТУРА

1. *Bloembergen N.* // *Phys. Rev. Lett.* 1959. V. 2. P. 84.
2. *Auzel F.* // *F.C.R. Acad. Sci. (Paris)*. 1966. V. 262. P. 1016.
3. *Auzel F.* // *Ibid.* V. 263. P. 819.
4. *Trupke T. et al.* Green Efficiency Enhancement of Solar Cells by Luminescent Up-Conversion of Sunlight // *J. Sol. Energ. Mat. Sol. C.* 2006. V. 90. P. 3327–3338.
5. *Teng Y. et al.* Efficient Broadband Near-Infrared Quantum Cutting for Solar Cells // *J. Opt. Soc. Am.* 2010. V. 18, No. 9. P. 9672.
6. *Yang Y. et al.* Semiconductor Infrared Up-Conversion Devices // *Rev. Prog. Quant. Elec.* 2011. V. 35. P. 77–108.

7. Vennerberg D., Lin Z. Upconversion Nanocrystals: Synthesis, Properties, Assembly and Applications // *J. Sci. Adv. Mater.* 2011. V. 3. P. 26–40.
8. Shalav A., Richards B.S., Green M.A. Luminescent Layers for Enhanced Silicon Solar Cell Performance: Up-Conversion // *J. Sol. Energ. Mat. Sol. C.* 2007. V. 91. P. 829–842.
9. Sean K.W. *et al.* Ultra-High Photoluminescent Quantum Yield of  $\beta$ -NaYF<sub>4</sub>: 10% Er<sup>3+</sup> via Broadband Excitation of Upconversion for Photovoltaic Devices // *J. Opt. Soc. Am. B.* 2012. V. 20, No. S6. P. A879–A887.
10. Chen J., Zhao J.X. Upconversion Nanomaterials: Synthesis, Mechanism, and Applications in Sensing // *IEEE Sens. J.* 2012. V. 12. P. 2414–2435; doi:10.3390/s120302414.
11. Ruikun W. *et al.* Fluorescence Lifetime and 980 nm Pump Energy Transfer Dynamics in Erbium and Ytterbium Co-Doped Phosphate Laser Glasses // *SPIE Photonics West.* 2003. No. 4968-1. P. 1–7.
12. Pollnau M., Jackson S.D. Energy Recycling Versus Lifetime Quenching in Erbium-Doped 3-m Fiber Lasers // *IEEE J. Quantum Electron.* 2002. V. 38, No. 2. P. 162–169.
13. Bogdanov V.K., Booth D.J., Gibbs W.E.K. Fluorescence Waveforms and Coupled Energy Levels in Er<sup>3+</sup>: ZBLAN // *J. Non-Cryst. Solids.* 2002. V. 311. P. 48–53.
14. Wang Y., Ohwaki J. New Transparent Vitroceramics Codoped with Er<sup>3+</sup> and Yb<sup>3+</sup> for Efficient Frequency Upconversion // *Appl. Phys. Lett.* 1993. V. 63, No. 24. P. 3268–3270.
15. Gugov I., Muller M., Russel C. Transparent Oxyfluoride Glass Ceramics Co-Doped with Er<sup>3+</sup> And Yb<sup>3+</sup> — Crystallization and Upconversion Spectroscopy // *J. Solid State Chem.* 2011. V. 184. P. 1001–1007.
16. Silva M.A.P. *et al.* Synthesis and Structural Studies of Er<sup>3+</sup> Containing Lead Cadmium Fluoroborate Glasses and Glass–Ceramics // *J. Braz. Chem. Soc.* 2002. V. 13. P. 100–109.
17. Powder Diffraction File. Inorganic Phases // *JCPDS. International Center of Diffraction Data.* 1989. V. 5. P. 592.
18. Миркин Л.И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов // М.: Физматлит, 1961. 863 с.
19. Арзуманян Г.М. Сообщение ОИЯИ Р13-2013-47. Дубна, 2013.
20. Arzumanyan G. *et al.* Modern Trends in Nanoscience. București: Editura Academiei Romane, 2013. P. 11–28.
21. Feigin L.A., Svergun D.I. Structure Analysis by Small-Angle X-Ray and Neutron Scattering. New York: Plenum Press/Springer, 1987.
22. Glatter O. A New Method for the Evaluation of Small-Angle Scattering Data // *J. Appl. Crystallogr.* 1977. V. 10, No. 5. P. 415–421.
23. Белушкин А.В., Козленко Д.П., Рогачев А.В. Синхротронные и нейтронные методы исследования свойств конденсированных сред. Соперничество или сотрудничество? // *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования.* 2011. Т. 9. С. 18–46.
24. Kuklin A.I., Islamov A.K., Gordeliy V.I. Two-Detector System for Small-Angle Neutron Scattering Instrument // *Neutron News.* 2005. V. 16. P. 16–18.

25. *Kuklin A. I. et al.* Optimization Two-Detector System Small-Angle Neutron Spectrometer YuMO for Nanoobject Investigation // *J. of Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques*. 2006. V. 6. P. 74–83.
26. *Kirilov A. S. et al.* Evolution of the SONIX Software Package for the YuMO Spectrometer at the IBR-2 Reactor, Instruments and Experimental Techniques // *Instr. Exp. Tech.* 2004. V. 47, No. 6. P. 334–336.
27. *Soloviev A. G. et al.* Application of Wavelet Analysis to Data Treatment for Small-Angle Neutron Scattering // *Nucl. Instr. Meth. Phys. A*. 2003. V. 502(2–3). P. 500–502.
28. *Соловьев А. Г. и др.* SAS. Программа для первичной обработки спектров малоуглового рассеяния. Версия 2.4. Описание и руководство пользователя. Сообщ. ОИЯИ Р10-2003-86. Дубна, 2003.
29. Data analysis software ATSAS2.3.
30. *Chen D. et al.* Influences of  $\text{Er}^{3+}$  Content on Structure and Upconversion Emission of Oxyfluoride Glass Ceramics Containing  $\text{CaF}_2$  Nanocrystals // *Mater. Chem. Phys.* 2006. V. 95. P. 264–269.
31. *Kawamoto Y., Kanno R., Qiu J.* Upconversion Luminescence of  $\text{Er}^{3+}$  in Transparent  $\text{SiO}_2\text{-PbF}_2\text{-ErF}_3$  Glass Ceramics // *J. Mater. Sci.* 1998. V. 33. P. 63–67.

Получено 29 ноября 2013 г.

Редактор *Е. В. Сабеева*

Подписано в печать 18.12.2013.

Формат 60 × 90/16. Бумага офсетная. Печать офсетная.

Усл. печ. л. 1,25. Уч.-изд. л. 1,53. Тираж 225 экз. Заказ № 58147.

Издательский отдел Объединенного института ядерных исследований  
141980, г. Дубна, Московская обл., ул. Жолио-Кюри, 6.

E-mail: [publish@jinr.ru](mailto:publish@jinr.ru)

[www.jinr.ru/publish/](http://www.jinr.ru/publish/)