

СТРУКТУРНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА МАГНИЕВОАЛЮМОСИЛИКАТНЫХ СТЕКЛОКЕРАМИК, СОДЕРЖАЩИХ НАНОКРИСТАЛЛЫ $\text{Er}_x\text{Yb}_{2-x}(\text{Ti},\text{Zr})_2\text{O}_7$

© 2012 г. О. С. Дымщиц*, канд. хим. наук; А. А. Жилин*, канд. хим. наук; И. П. Алексеева*; канд. хим. наук; Н. А. Скопцов**;
А. М. Маляревич**, доктор физ.-мат. наук; К. В. Юмашев**, доктор физ.-мат. наук

* Научно-исследовательский и технологический институт оптического материаловедения ВНИЦ “Государственный оптический институт им. С.И. Вавилова”, Санкт-Петербург

** Научно-исследовательский центр оптических материалов и технологий Белорусского национального технического университета, Минск, Беларусь

E-mail: vodym@goi.ru; vodym1959@gmail.com

В магниевоалюмосиликатной ситаллообразующей системе синтезированы прозрачные стеклокерамики с наноразмерными кристаллами титанатов-цирконатов эрбия и иттербия, имеющими структуры дефектного флюорита и разупорядоченного пироклора, и изучены структурные превращения, протекающие при их формировании. Исследованы поглощение, спектры и кинетика люминесценции ионов эрбия и иттербия в ближней инфракрасной области спектра и ап-конверсионная люминесценция ионов эрбия в стеклах и стеклокерамиках, полученных при различных температурах термообработки. Проведено сравнение структур кристаллов со структурами дефектных флюорита и пироклора, образующимися в магниево- и литиевоалюмосиликатных стеклах при их термообработке, а также спектрально-люминесцентных свойств полученных магниево- и литиевоалюмосиликатных стеклокерамик.

Ключевые слова: стеклокерамика, спектры и кинетика люминесценции, поглощение, эрбий, иттербий.

Коды OCIS: 160.2750, 160.4236, 160.4760, 160.5690, 300.1030

Поступила в редакцию 07.12.2011

Введение

Интенсивный поиск эффективных генерирующих эрбийсодержащих сред обусловлен тем, что излучение этих материалов в области длины волны 1,5 мкм является сравнительно безопасным для органов зрения, попадает во “второе окно прозрачности атмосферы” и находится в спектральной области прозрачности кварцевых волокон, используемых в телекоммуникационных системах. Хорошие ап-конверсионные свойства материалов, активированных ионами эрбия, позволяют использовать их в качестве активных сред в ап-конверсионных лазерах. В работе [1] авторами настоящей статьи были впервые получены титанаты эрбия и иттербия со структурами флюорита и пироклора в прозрачной стеклокерамике литиевоалюмосиликатной системы и исследованы их структуры и спектрально-люминесцентные свойства.

Общую формулу флюорита и пироклора, относящихся к флюоритоподобным структурам, можно записать в виде A_4X_{8-x} . Для флюорита $x = 0$, для пироклоров $x = 1$; пироклор является дефектной структурой по отношению к флюориту, из кубической упаковки которого выпадает одна восьмая часть анионов. Пироклоры имеют общую формулу $\text{A}_2\text{B}_2\text{X}_7$, где А – элементы 2 или 3 группы Периодической системы элементов (в частности, иттрий, лантаноиды, актиноиды), В – элементы 4 или 5 группы Периодической системы элементов (например, Ti, Zr, Hf).

В соединениях со структурой пироклоров катионы А находятся в восьмикоординированном (A_A), а катионы В в октаэдрическом окружении (B_B). Степень упорядоченности пироклоровой структуры определяется соотношением радиусов катионов А и В: чем больше разница этих радиусов, тем более упорядоченную структуру пироклора имеет со-

единение. В случае близости ионных радиусов катионов А и В наблюдается структурное разупорядочение и в результате образуются соединения со структурой дефектного флюорита. Например, в $\text{Er}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ соотношение радиусов $r(\text{Er}^{3+})_{\text{к.ч.8}}/r(\text{Ti}^{4+})_{\text{к.ч.6}} = 1,66$, кристалл имеет структуру упорядоченного пирохлора. Кристалл $\text{Er}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ с более крупным четырехвалентным ионом циркония имеет соотношение радиусов $r(\text{Er}^{3+})_{\text{к.ч.8}}/r(\text{Zr}^{4+})_{\text{к.ч.6}} = 1,39$ и флюоритовую структуру [2]. В работе [3] было показано, что увеличение содержания ионов Zr в керамиках состава $\text{Y}_2\text{Ti}_{2-y}\text{Zr}_y\text{O}_7$ приводит к структурным превращениям соединений со структурой упорядоченного пирохлора в соединения со структурой разупорядоченного пирохлора, а затем и дефектного флюорита. Это замечательная зависимость была использована в работах [4, 5], в которых для создания интенсивно окрашенного пигмента был синтезирован материал флюоритовой структуры путем введения иона Zr в титанат эрбия. Кристаллы титанатов редкоземельных элементов (РЗЭ) со структурой пирохлора, активированные ионами неодима, могут служить в качестве активных лазерных элементов [6].

Редкоземельные титанаты-цирконаты $\text{Yb}_2(\text{Ti,Zr})_2\text{O}_7$, имеющие структуры пирохлора и дефектного флюорита, являются перспективной матрицей для ионов эрбия Er^{3+} . Ранее авторами настоящей статьи сообщалось о получении магниевоалюмосиликатной стеклокерамики, содержащей нанокристаллы $\text{Er}_x\text{Yb}_{2-x}(\text{Ti,Zr})_2\text{O}_7$, и о исследовании ее люминесценции [7, 8], однако структура полученной кристаллической фазы не была детально изучена. Авторам не известны работы, в которых исследовались бы спектрально-люминесцентные свойства нанокристаллов $\text{Er}_x\text{Yb}_{2-x}(\text{Ti,Zr})_2\text{O}_7$ со структурой флюорита. В настоящей работе исследуются фазовые превращения при кристаллизации стекол магниевоалюмосиликатной системы, спектры поглощения, а также спектры и кинетика стоксовой люминесценции в ближней инфракрасной (ИК) области спектра и характеристики ап-конверсионной люминесценции ионов эрбия в исходных стеклах и стеклокерамиках магниевоалюмосиликатной системы. Эти материалы получены при различных режимах вторичной термообработки, они содержат нанокристаллы $\text{Er}_x\text{Yb}_{2-x}(\text{Ti,Zr})_2\text{O}_7$, имеющие различную степень упорядоченности.

Методика эксперимента

Исходные стекла массой 400 г были синтезированы из реактивов квалификации “осч” и “хч” в тиглях из кварцевой керамики с перемешиванием расплава при температуре 1580 °С в течение 4 ч и с бурлением кислородом в течение 1 ч для обезвоживания расплава стекла, отлиты на металлическую плиту и отожжены при температуре 660 °С. Стекла были подвергнуты дифференциально-термическому анализу и термообработке в градиентной печи с последующим рентгенофазовым анализом (РФА) материалов, полученных при различных температурах термообработки. На основании этих результатов были выбраны температуры кристаллизации (табл. 1). Термообработка исходных стекол проводилась в шахтной печи.

В качестве катализатора кристаллизации в стекло вводилась эквимольная смесь диоксидов титана и циркония и, кроме того, 0,073, 0,121 или 0,170 мол% Er_2O_3 и/или 4,11 мол% Yb_2O_3 , что соответствовало концентрациям ионов эрбия, соответственно, $0,29 \times 10^{20}$, $0,48 \times 10^{20}$ и $0,69 \times 10^{20} \text{ см}^{-3}$ и концентрации ионов иттербия $16 \times 10^{20} \text{ см}^{-3}$ (табл. 1). Исходные магниевоалюмосиликатные стекла, содержащие оксиды эрбия и иттербия, были обозначены как 1М, 2М и 3М, а соответствующие стеклокерамики как 11М, 22М и 33М. Исходное стекло, активированное только оксидом иттербия, обозначено 4М, а стеклокерамики, полученные из него по различным режимам, обозначены 5М–8М. Исследовалось также исходное и термообработанные стекла, активированные 0,5 мол% Er_2O_3 (концентрация ионов эрбия – $2,2 \times 10^{20} \text{ см}^{-3}$).

Идентификация кристаллических фаз, выделившихся при термообработке исходных стекол, осуществлялась на основании РФА, проведенного на дифрактометре *Shimadzu XRD 6000* при излучении Cu K_α , фильтрованном Ni. Средний размер кристаллов определялся из уширения рентгеновских линий по формуле Шеррера $D = K\lambda/\Delta(2\theta)\cos\theta$, где λ – длина волны рентгеновского излучения, θ – угол дифракции, $\Delta(2\theta)$ – полуширина пика, K – константа, которая принималась равной 1 [9].

Регистрация спектров поглощения образцов стекол и стеклокерамик осуществлялась с помощью спектрофотометра *Cary Varian 5000*. Возбуждение люминесценции проводилось непрерывным излучением полупроводникового лазера с длиной волны генерации 962 нм. Ки-

Таблица 1. Состав и структурные характеристики исследуемых стекол и стеклокерамик магниево-алюмосиликатной системы по данным РФА. (D – диаметр нанокристаллов, a – параметр элементарной ячейки, I – относительное содержание кристаллической фазы)

№ образца	Концентрация Er_2O_3 , мол%	Концентрация Yb_2O_3 , мол%	Термообработка, температура (°C)/время (ч)	Кристаллическая фаза	D , нм	a , Å	I , отн. ед.
1М	0,073	4,11	исходное стекло	нет	—	—	—
11М			900/6	$\text{Er}_x\text{Yb}_{2-x}(\text{Ti},\text{Zr})_2\text{O}_7$ со структурой разупорядоченного пирохлора, твердый раствор $\text{ZrO}_2\text{-TiZrO}_4$	9,2	10,03	1,06
2М	0,121	4,11	исходное стекло	нет	—	—	—
22М			900/6	$\text{Er}_x\text{Yb}_{2-x}(\text{Ti},\text{Zr})_2\text{O}_7$ со структурой разупорядоченного пирохлора, твердый раствор $\text{ZrO}_2\text{-TiZrO}_4$	9,8	10,00	1,03
3М	0,17	4,11	исходное стекло	нет	—	—	—
33М			900/6	$\text{Er}_x\text{Yb}_{2-x}(\text{Ti},\text{Zr})_2\text{O}_7$ со структурой разупорядоченного пирохлора, твердый раствор $\text{ZrO}_2\text{-TiZrO}_4$	9,9	10,00	1,10
4М	—	4,11	исходное стекло	нет	—	—	—
5М			800/6	нет	—	—	—
6М			850/6	$\text{Yb}_2(\text{Ti},\text{Zr})_2\text{O}_7$ со структурой дефектного флюорита	8,2	10,01	1,0
7М			900/6	$\text{Yb}_2(\text{Ti},\text{Zr})_2\text{O}_7$ со структурой сильно разупорядоченного пирохлора	10,2	9,99	1,16
8М			900/24	$\text{Yb}_2(\text{Ti},\text{Zr})_2\text{O}_7$ со структурой разупорядоченного пирохлора, твердый раствор $\text{ZrO}_2\text{-TiZrO}_4$	14,3	9,96	0,99

нетика затухания люминесценции на длинах волн (λ) 1,03 и 1,53 мкм и кинетика разгорания люминесценции на $\lambda = 1,53$ мкм регистрировались при возбуждении лазерными импульсами длительностью 25 нс с $\lambda = 976$ нм. Возбуждающее излучение формировалось оптическим параметрическим генератором света на основе кристалла бета-барий бората, который накачивался излучением третьей гармоники лазера на кристалле YAG:Nd, работающего в режиме модуляции добротности. Временной отклик фотодетектора, регистрирующего сигнал люминесценции, составлял 0,6 мкс.

Результаты и обсуждение

Все синтезированные в настоящей работе исходные стекла магниевоалюмосиликатной системы прозрачны и, согласно данным РФА, рентгеноаморфны (рис. 1, кривые 1). Процесс формирования кристаллической фазы исследо-

вался в образцах, полученных при различных режимах термообработки исходных стекол.

Формирование нанокристаллов титана-цирконата иттербия, $\text{Yb}_2(\text{Ti},\text{Zr})_2\text{O}_7$, происходит при температуре 850 °C (рис. 1а, кривая 3). Размер полученных кристаллов составляет 8,2 нм. Кристаллическая фаза имеет структуру разупорядоченного флюорита, поскольку все индексы hkl на ее рентгенограмме четные. При повышении температуры термообработки до 900 °C на рентгенограмме появляются признаки структурного упорядочения, связанного с формированием структуры дефектного пирохлора (рис. 1а, кривая 3), размеры кристаллов при этом возрастают до 10,2 нм, растет и относительное количество кристаллической фазы (табл. 1). Увеличение длительности термообработки при 900 °C от 6 до 24 ч приводит к росту средних размеров кристаллов до 14,3 нм, при этом уменьшается относительное количество кристаллической фазы в связи

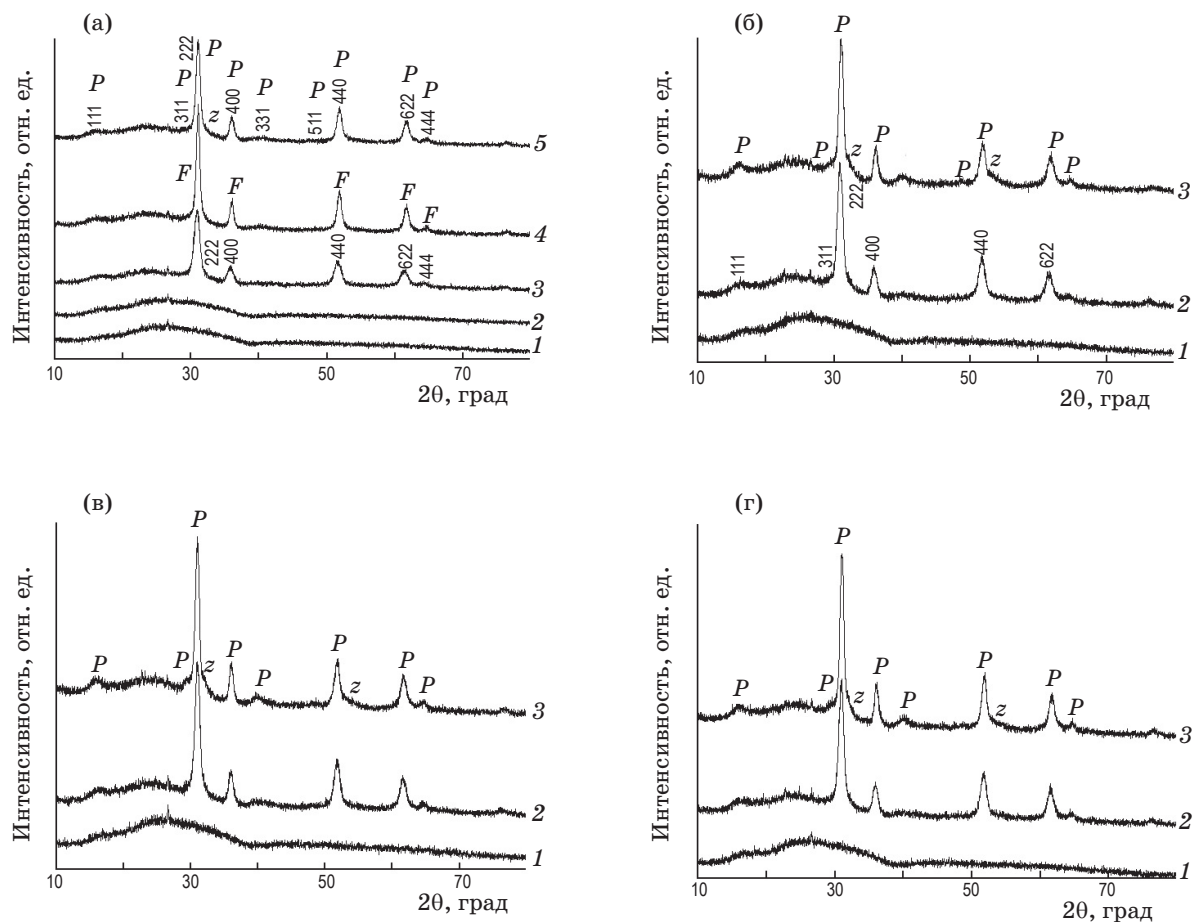


Рис. 1. Рентгенограммы образцов, содержащих 4,11 мол% Yb_2O_3 (а), где 1 – исходное стекло и стекла, термообработанные по режимам: 2 – 800 °С, 6 ч, 3 – 850 °С, 6 ч, 4 – 900 °С, 6 ч, 5 – 900 °С, 24 ч. Рентгенограммы образцов, содержащих 0,073 мол% Er_2O_3 и 4,11 мол% Yb_2O_3 (б), 0,121 мол% Er_2O_3 и 4,11 мол% Yb_2O_3 (в), 0,17 мол% Er_2O_3 и 4,11 мол% Yb_2O_3 (г), где 1 – исходное стекло и стекла, термообработанные по режимам: 2 – 900 °С, 6 ч, 3 – 950 °С, 6 ч. Условные обозначения: *F* – $\text{Er}_x\text{Yb}_{2-x}(\text{Ti,Zr})_2\text{O}_7$ со структурой дефектного флюорита, *P* – $\text{Er}_x\text{Yb}_{2-x}(\text{Ti,Zr})_2\text{O}_7$ со структурой разупорядоченного пирохлора, *z* – твердый раствор $\text{ZrO}_2\text{-TiZrO}_4$.

с выделением кристаллов твердых растворов $\text{ZrO}_2\text{-TiZrO}_4$. Это говорит о структурно-химическом процессе формирования пирохлоровой структуры с выделением оксидов титана и циркония из кристаллов со структурой флюорита. В отличие от стеклокерамик литиевоалюмосиликатной системы [3], в стеклокерамиках магниевоалюмосиликатной системы при повышении температуры термообработки наблюдается уменьшение, а не рост параметра элементарной ячейки кристаллов титаната-цирконата иттербия (табл. 1), что, возможно, связано с иным, чем в литиевоалюмосиликатных стеклах, составом кристаллов, в частности, возможны частичные гетеровалентные замещения позиций ионов Yb^{3+} ионами Mg^{2+} .

Все стекла, соактивированные оксидами эрбия и иттербия, были термообработаны

при 900 °С в течение 6 ч для получения прозрачных стеклокерамик. В процессе термообработки в них выделились кристаллы $\text{Er}_x\text{Yb}_{2-x}(\text{Ti,Zr})_2\text{O}_7$ со структурой разупорядоченного пирохлора размером 9,2–9,8 нм и твердый раствор $\text{ZrO}_2\text{-TiZrO}_4$ (рис. 1б–г, кривые 2). Степень закристаллизованности иттербийсодержащих стеклокерамик близка к таковой стеклокерамик, соактивированных оксидами эрбия и иттербия. Повышение температуры термообработки до 950 °С приводит к появлению опалесценции, по-видимому, за счет роста степени закристаллизованности и размеров выделяющейся кристаллической фазы, природа которой не меняется при увеличении температуры термообработки (рис. 1, кривые 3).

На рис. 2 представлены спектры поглощения в ближней ИК области исследуемых стекол

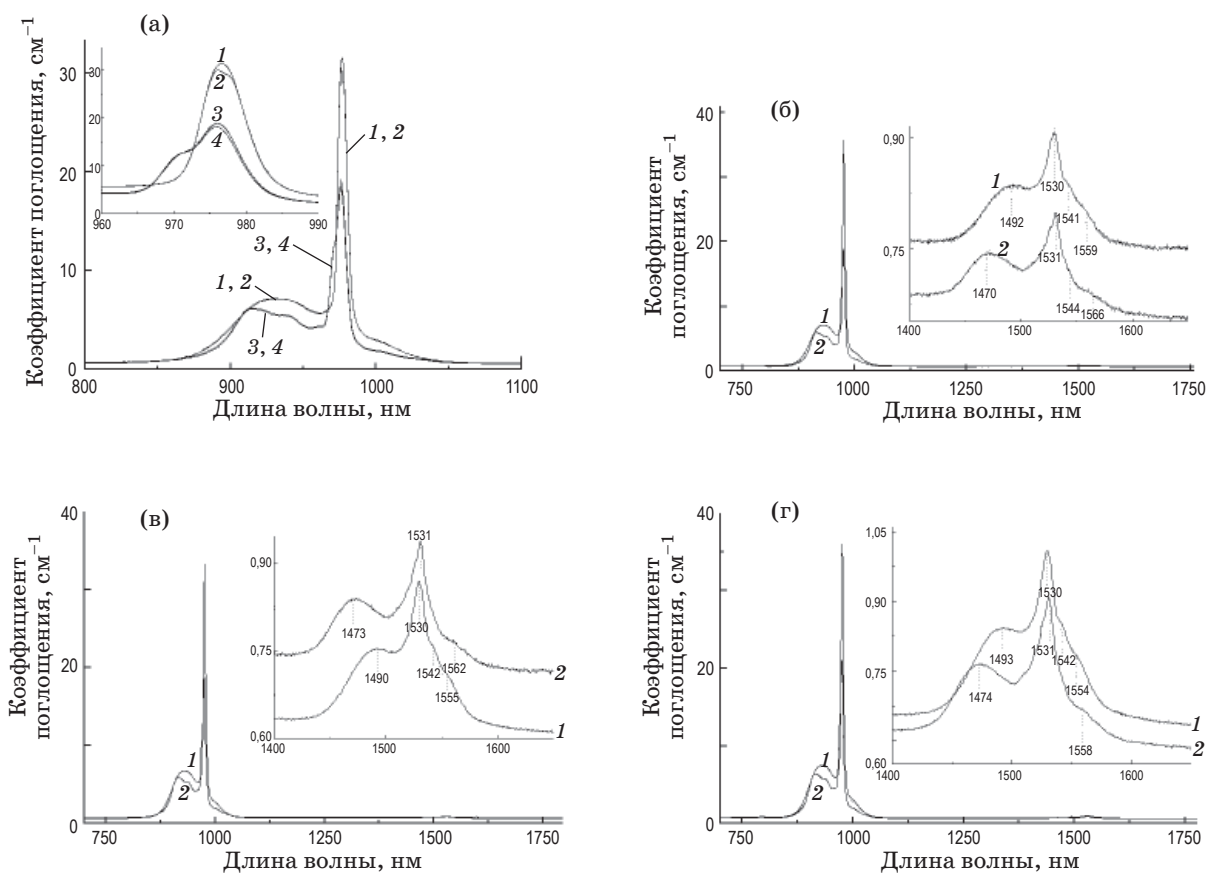


Рис. 2. Спектры поглощения стекол и стеклокерамик магниевосиликатной системы. Образцы, содержащие 4,11 мол% Yb_2O_3 (а), где 1 – исходное стекло и термообработанное стекло по режимам: 2 – 800 °С, 6 ч, 3 – 900 °С, 6 ч, 4 – 900 °С, 24 ч. Образцы, содержащие 0,073 мол% Er_2O_3 и 4,11 мол% Yb_2O_3 (б), образцы, содержащие 0,121 мол% Er_2O_3 и 4,11 мол% Yb_2O_3 (в), образцы, содержащие 0,17 мол% Er_2O_3 и 4,11 мол% Yb_2O_3 (г), где 1 – исходное стекло, 2 – стекло, термообработанное по режиму 900 °С, 6 ч.

и стеклокерамик магниевосиликатной системы, активированных только Yb^{3+} (образцы 4М–8М), а также Yb^{3+} и Er^{3+} совместно (образцы 1М и 11М, 2М и 22М, 3М и 33М). Термообработка исходных стекол приводит к изменению формы полос поглощения ионов Yb^{3+} и Er^{3+} – к большему их структурированию. В полосе поглощения Yb^{3+} появляются пики в области длин волн 914 и 943 нм, а также дополнительный пик в области 970 нм на склоне полосы поглощения с максимумом, соответствующим 976 нм, интенсивность которой падает при выделении кристаллической фазы. В работе [3] было показано, что характеристическим пиком ионов иттербия в аморфной фазе может служить пик поглощения, соответствующий 976 нм, а в кристаллической фазе пик поглощения на 970 нм. На полосе поглощения Er^{3+} наблюдается смещение ее корот-

коволновой компоненты примерно с 1490 нм к 1470 нм. Такое поведение полос поглощения Yb^{3+} и Er^{3+} можно объяснить формированием кристаллической фазы $\text{Er}_x\text{Yb}_{2-x}(\text{Ti},\text{Zr})_2\text{O}_7$ (табл. 1).

На рис. 3 приведены зависимости коэффициента поглощения от концентрации оксида эрбия соактивированных ионами эрбия и иттербия стекол (образцы 1М–3М) в максимумах полос поглощения на $\lambda = 1,53$ и $1,49$ мкм и стеклокерамик (образцы 11М–33М) в максимумах полос поглощения на $1,53$ и $1,47$ мкм. В исходных стеклах и стеклокерамиках выполняется закон Бера о пропорциональности коэффициента поглощения концентрации активатора (иона эрбия), так как экспериментальные данные хорошо моделируются линейной зависимостью (рис. 3). У стеклокерамик также наблюдается линейная зависимость между

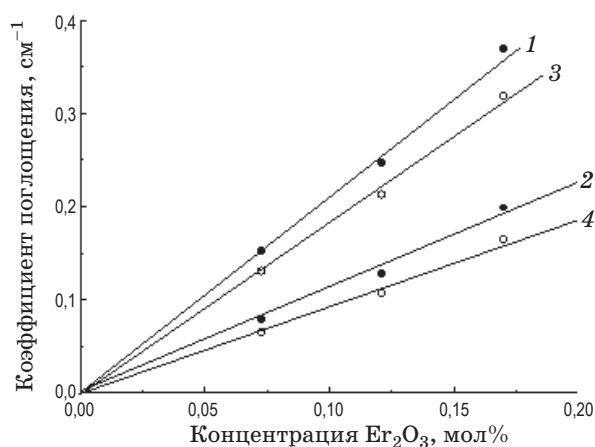


Рис. 3. Зависимости коэффициента поглощения стекол 1М, 2М и 3М (1, 2) и стеклокерамик 11М, 22М и 33М (3, 4) от концентрации оксида эрбия на длинах волн: 1, 3 – 1,53 мкм, 2 – 1,49 мкм, 4 – 1,47 мкм.

концентрацией иона эрбия и коэффициентом поглощения на длинах волн 1,53 и 1,47 нм, но при всех рассмотренных концентрациях активатора коэффициент поглощения в стеклокерамике оказывается ниже, чем в исходном стекле, что, по-видимому, связано с более низким поперечным сечением поглощения ионов эрбия в области полосы 1,5 мкм в стеклокерамике, чем в стекле. Можно предположить, что в исследованном узком интервале концентраций оксида эрбия распределение ионов Er^{3+} между фазами остается постоянным.

На рис. 4 показаны кинетики затухания люминесценции Er^{3+} на $\lambda = 1,53$ мкм в стеклах (образцы 1М–3М) и стеклокерамиках (образцы 11М–33М) магниевоалюмосиликатной системы, соактивированных ионами эрбия и иттербия. Затухание люминесценции ионов эрбия у всех образцов носит моноэкспоненциальный характер, измеренные времена затухания приведены в табл. 2. Время затухания люминесценции, обусловленной переходами ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ ионов Er^{3+} , τ_{Er} , несколько меньше в исходных стеклах (6,3–6,9 мс), чем в стеклокерамиках (7,1–7,6 мс).

Радиационное время жизни ($\tau_{\text{Er}}^{\text{рад}}$) возбужденного состояния ${}^4I_{13/2}$ ионов Er^{3+} , рассчитанное с помощью теории Джарда–Оффельта по спектру поглощения [10], у стекол также несколько короче (8,6–8,9 мс), чем у стеклокерамик (9,8–11,0 мс). Более короткое время жизни люминесценции ионов эрбия по срав-

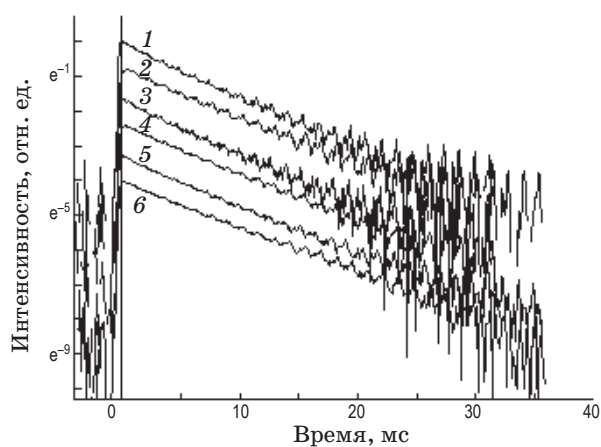


Рис. 4. Кинетики затухания люминесценции ионов Er^{3+} на $\lambda = 1,53$ мкм в стеклах (1 – 1М, 3 – 2М, 5 – 3М) и стеклокерамиках (2 – 11М, 4 – 22М, 6 – 33М) магниевоалюмосиликатной системы.

нению с радиационным временем жизни может быть связано, как и для материалов литиевоалюмосиликатной системы [1], с тушением возбуждения ОН-группами и нелинейным апконверсионным тушением люминесценции, поскольку процесс безызлучательной релаксации на переходе ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$, вероятнее всего, не приводит к существенному умень-

Таблица 2. Времена затухания люминесценции ионов Er^{3+} (τ_{Er}) и Yb^{3+} (τ_{Yb}) и эффективность переноса энергии от ионов иттербия к ионам эрбия η в стеклах и стеклокерамиках магниевоалюмосиликатной системы

№ образца	τ_{Er} , мс	$(\tau_{\text{Er}})_{\text{рад}}$, мс	$(\tau_{\text{Yb}})_{\text{эф}}$, мкс	$(\tau_{\text{Yb}})_{\text{эф}}^*$, мкс	$(\tau_{\text{Yb}})_{\text{рад}}$, мс	η , %
1М	6,3	8,6	—	96	—	42
11М	7,1	10,0	—	190	—	43
2М	6,3	8,9	—	90	—	45
22М	7,1	11,0	—	170	—	49
3М	6,9	8,3	—	105	—	37
33М	7,6	9,8	—	130	—	60
4М	—	—	165	—	0,93	—
5М	—	—	200	—	0,93	—
6М	—	—	210	—	1,16	—
7М	—	—	330	—	1,16	—
8М	—	—	340	—	1,16	—

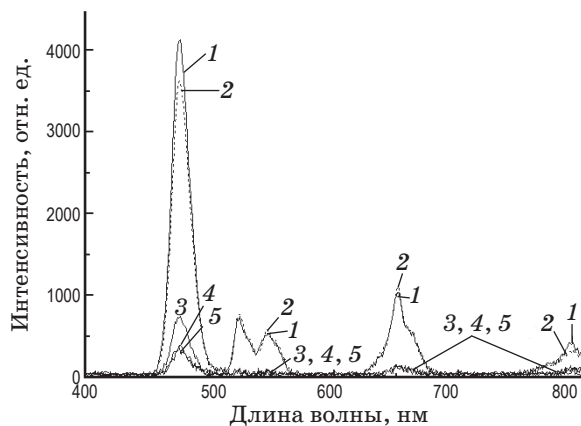


Рис. 5. Спектры ап-конверсионной люминесценции в спектральной области 400–800 нм стекла (1) и стеклокерамик, содержащих 4,11 мол% Yb_2O_3 и полученных термообработкой по режимам: 2 – 800 °С, 6 ч, 3 – 850 °С, 6 ч, 4 – 900 °С, 6 ч, 5 – 900 °С, 24 ч. Длина волны возбуждения 962 нм.

шению квантового выхода люминесценции вследствие низкой энергии фононов кристаллической решетки кристалла $\text{Yb}_2(\text{Ti,Zr})_2\text{O}_7$ (около 700 см^{-1} у титанатов РЗЭ со структурой пироклора). У этих образцов квантовый выход люминесценции с уровня $^4I_{13/2}$ ионов Er^{3+} $\phi = \tau_{\text{Er}}/(\tau_{\text{Er}})_{\text{рад}}$ составляет 70–83%. При этом наибольшими значениями ϕ характеризуются образцы стекла 3М (83%) и соответствующей ему стеклокерамики 33М (77%) с концентрацией Er^{3+} $0,69 \times 10^{20} \text{ см}^{-3}$.

На рис. 5 приведены спектры ап-конверсионной люминесценции Yb -содержащих образцов стекла и стеклокерамик в видимой области спектра при возбуждении излучением с $\lambda = 962 \text{ нм}$. Измерения всех образцов проводились в одинаковых условиях возбуждения и регистрации и при одинаковой толщине образцов. Как и в случае литиевоалюмосиликатных образцов [1], наблюдаются полосы люминесценции, которые можно приписать примесям Tm^{3+} , Er^{3+} , Ho^{3+} и других ионов РЗЭ.

На рис. 6б показаны кинетики затухания люминесценции Yb^{3+} на $\lambda = 1,03 \text{ мкм}$ в образцах стекол 1М, 2М и 3М и стеклокерамик 11М, 22М и 33М, активированных дополнительно Er^{3+} . Соответствующие данным образцам времена затухания люминесценции $(\tau_{\text{Yb}})_{\text{эф}}^*$ и эффективности переноса энергии η от ионов иттербия к ионам эрбия приведены в табл. 2. Величина η рассчитывалась как $\eta = 1 - (\tau_{\text{Yb}})_{\text{эф}}^*/(\tau_{\text{Yb}})_{\text{эф}}$,

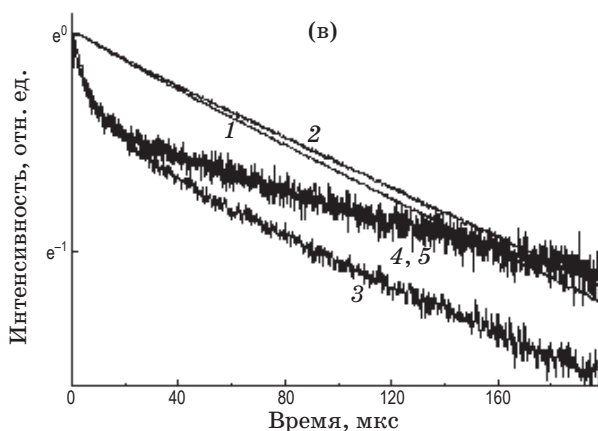
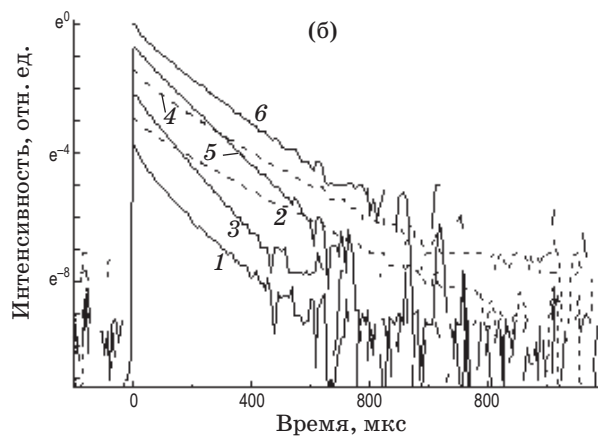
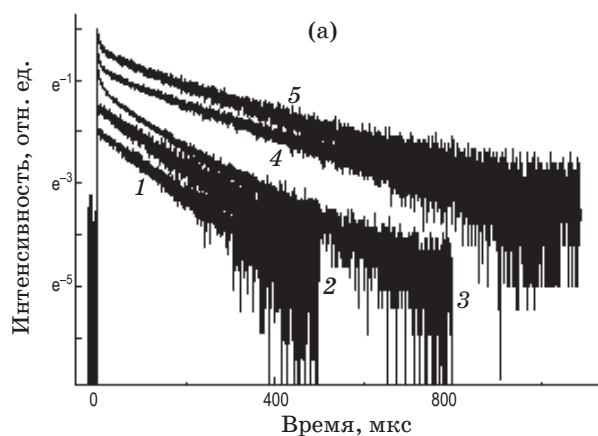


Рис. 6. Кинетики затухания люминесценции ионов Yb^{3+} на $\lambda = 1,03 \text{ мкм}$ в образцах магневоалюмосиликатной системы. Исходное стекло 4М – 1 и термообработанные по режимам стекла 4М, где 2 – 800 °С, 6 ч, 3 – 850 °С, 6 ч, 4 – 900 °С, 6 ч, 5 – 90 °С, 24 ч (а, в). Стекло 1М – 1, стеклокерамика 11М – 2, стекло 2М – 3, стеклокерамика 22М – 4, стекло 3М – 5, стеклокерамика 33М – 6 (б).

где $(\tau_{\text{Yb}})_{\text{эф}}$ – длительность люминесценции иттербия в материале без эрбия. При этом стеклам 1М, 2М и 3М, содержащим иттербий и эрбий, соответствовал образец стекла без ионов

эрбия 4М, а образцам стеклокерамик 11М, 22М и 33М – образец стеклокерамики 7М, полученный при той же температуре термообработки.

С увеличением концентрации ионов эрбия n_{Er} величина η у образцов стеклокерамик возрастает с 43% ($n_{Er} = 0,29 \times 10^{20} \text{ см}^{-3}$, образец 1ММ) до 60% ($n_{Er} = 0,69 \times 10^{20} \text{ см}^{-3}$, образец 33М). У образцов исходных стекол такой тенденции не наблюдается. Заметное отличие от единицы эффективности переноса энергии от ионов иттербия к ионам эрбия в исследуемых образцах, как отмечалось выше, вероятно, связано с относительно большим временем жизни Er^{3+} на уровне $^4I_{11/2}$, что усиливает процесс обратного переноса энергии с ионов эрбия на ионы иттербия.

На рис. 7 показаны зависимости скорости затухания люминесценции ионов иттербия, $1/(\tau_{Yb})_{эф}^*$, от концентрации оксида эрбия при постоянной концентрации Yb^{3+} (образцы стеклокерамик 7М, 11М, 22М и 33М). Как известно, данная зависимость в предположении, что обмен энергией между ионами донора происходит гораздо быстрее, чем перенос энергии между донором и акцептором, и что обратным переносом энергии от акцепторов к донорам можно пренебречь, описывается формулой $1/(\tau_{Yb})_{эф}^* = 1/(\tau_{Yb})_{эф} + k_{ET}n_{Er}$, где k_{ET} – скорость переноса энергии с ионов иттербия на ионы эрбия. Величина $1/(\tau_{Yb})_{эф}$ учитывает скорость излучательной релаксации, а также скорости безызлучательных процессов, включая тушение примесями [11]. Эффективность η и скорость

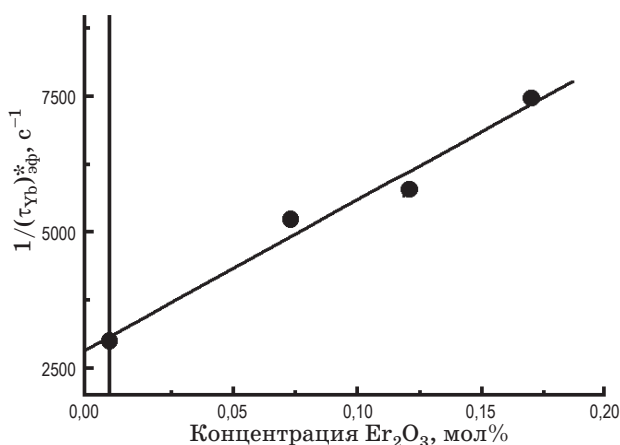


Рис. 7. Зависимость обратного времени $1/(\tau_{Yb})_{эф}^*$ от концентрации оксида эрбия образцов магниевоалюмосиликатных стеклокерамик 7М, 11М, 22М, 33М. Концентрация оксида иттербия 4,11 мол%.

k_{ET} переноса энергии связаны между собой соотношением $\eta = k_{ET}n_{Er}/(\tau_{Yb})_{эф}^*$. Это предположение может быть принято и в данном случае, поскольку концентрация оксида иттербия в исследуемых материалах высока (4,11 мол%, или $16,3 \times 10^{20} \text{ см}^{-3}$), и можно считать, что миграция энергии по ионам иттербия происходит очень быстро. Таким образом, зависимость $1/(\tau_{Yb})_{эф}^*$ от n_{Er} описывается прямой линией, наклон которой дает величину k_{ET} , а ее пересечение с осью ординат – расчетную величину $[(\tau_{Yb})_{эф}]_{расч}$. Экспериментальные данные хорошо моделируются линейной зависимостью (рис. 7), о чем свидетельствует значение параметра $R^2 = 0,99$. По результатам моделирования у исследуемых образцов стеклокерамик получены значения $1/[(\tau_{Yb})_{эф}]_{расч} = 3080 \text{ с}^{-1}$ и $k_{ET} = 25170 \text{ с}^{-1} \text{ мол}^{-1}$. При концентрации ионов эрбия 0,17 мол% (образец стеклокерамики 33М) величина $k_{ET}n_{Er} = 4280 \text{ с}^{-1}$, что соответствует расчетной эффективности переноса энергии $\eta = k_{ET}n_{Er}/\{1/[(\tau_{Yb})_{эф}]_{расч} + k_{ET}n_{Er}\} = 58\%$. Это значение η хорошо согласуется со значением $\eta = 60\%$, определенным по измеренным временам $(\tau_{Yb})_{эф}^*$ и $(\tau_{Yb})_{эф}$ (табл. 2, образец 33М). Если предположить, что для образца 33М время $(\tau_{Yb})_{эф}$ определяется только радиационным временем жизни $(\tau_{Yb})_{рад}$ (равным, согласно приведенным выше расчетам, примерно 1,16 мс), то в этом случае оценка наибольшей эффективности переноса энергии $Yb-Er$, которую можно достичь в данном образце, имеет значение $\eta = 83\%$.

На рис. 8а представлены спектры апконверсионной люминесценции ионов эрбия в магниевоалюмосиликатных образцах в спектральной области 400–800 нм при возбуждении излучением с $\lambda = 962 \text{ нм}$. В спектрах апконверсионной люминесценции наблюдаются полосы с максимумами на 525, 544, 558, 654 и 675 нм, которые связаны с электронными переходами, соответственно, $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$, $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ и $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ в Er^{3+} [2]. Интенсивность апконверсионной люминесценции заметно выше в стеклокерамике по сравнению с исходным стеклом, что объясняется большим временем τ_{Yb} в стеклокерамике и, следовательно, большей вероятностью осуществления процессов переноса энергии от ионов иттербия к ионам эрбия.

Полоса люминесценции в области 1,5 мкм, обусловленная переходами $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ в ионах эрбия, представлена для образцов 1М, 2М, 3М, 11М, 22М, 33М на рис. 8б.

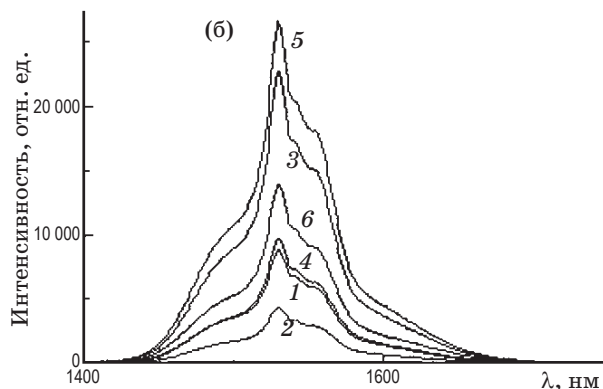
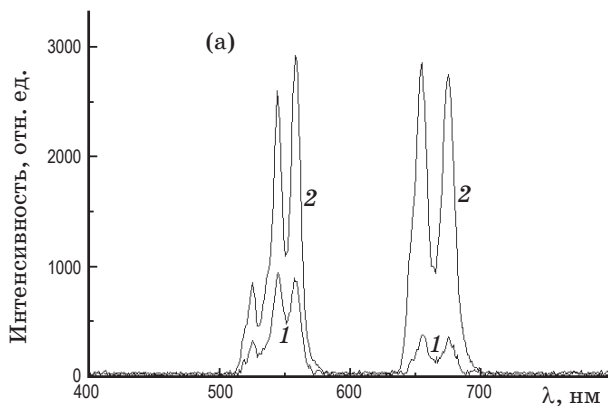


Рис. 8. Спектры ап-конверсионной люминесценции (а) образцов стекол и стеклокерамик магниевоалюмосиликатной системы, содержащих 0,5 мол% Er_2O_3 (1 – исходное стекло, 2 – стеклокерамика), и ближней ИК люминесценции (б) образцов стекол и стеклокерамик, содержащих оксиды эрбия и иттербия (1 – стекло 1М, 2 – стеклокерамика 11М, 3 – стекло 2М, 4 – стеклокерамика 22М, 5 – стекло 3М, 6 – стеклокерамика 33М). Длина волны возбуждения 962 нм.

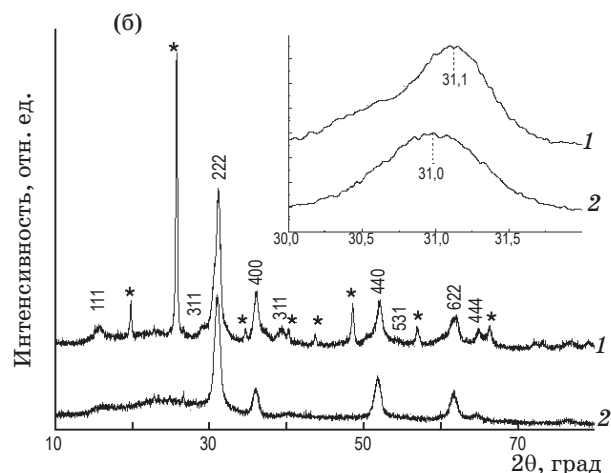
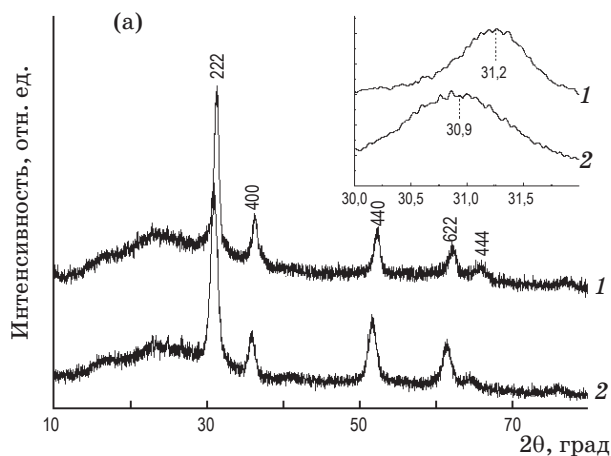


Рис. 9. Рентгенограммы литиево- (1) и магниевоалюмосиликатных (2) стеклокерамик, содержащих 4,11 мол% Yb_2O_3 . 1 – образец, содержащий 0,14 мол% оксида эрбия, полученный термообработкой при 770 °C в течение 12 ч и при 800 °C в течение 6 ч, 2 – образец 5М, полученный термообработкой при 850 °C в течение 6 ч (а); 1 – образец содержащий 0,14 мол% оксида эрбия, полученный термообработкой при 785 °C в течение 12 ч и при 900 °C в течение 6 ч, 2 – образец 5М, полученный термообработкой при 900 °C в течение 6 ч (б). * – β -кварцевый твердый раствор.

Сравнение спектрально-люминесцентных свойств стекол и стеклокерамик литиево- и магниевоалюмосиликатных систем

На рис. 9 приведены рентгенограммы литиево- (1) и магниевоалюмосиликатных (2) стеклокерамик со структурами дефектных флюорита (а) и пирохлора (б). На вставках рис. 9 хорошо видно смещение основного пика (222) кристаллической фазы со структурой флюорита от 31,2 до 30,9° и кристаллической фазы со структурой разупорядоченного пирохлора от 31,1 до 31,0° при введении в состав оксида циркония. Это свидетельствует о вхождении в кристаллическую фазу более крупного по срав-

нению с катионом Ti^{4+} ($r(\text{Ti}^{4+})_{\text{к.ч.6}} = 0,745 \text{ \AA}$) катиона Zr^{4+} ($r(\text{Zr}^{4+})_{\text{к.ч.6}} = 0,86 \text{ \AA}$), т. е. о выделении твердого раствора титаната-цирконата иттербия, $\text{Yb}_2(\text{Ti,Zr})_2\text{O}_7$. Ранее смещение основного пика титаната эрбия при последовательном замещении TiO_2 на ZrO_2 вплоть до образования цирконата эрбия было обнаружено в работе [6] у кристаллов, полученных золь-гель методом. Из рис. 9б видно, что при одинаковой температуре термообработки (900 °C) фаза с более упорядоченными элементами пирохлоровой структуры образуется в стеклокера-

рамике литиевоалюмосиликатной системы, кристаллическая фаза которой не содержит крупных ионов циркония. Кристаллы со структурой разупорядоченных пироксолов, полученные термообработкой при 900 °С, оказываются более крупными в случае титанатов (13 нм – образец, содержащий титанат эрбия и иттербия, и 14,5 нм – образец, содержащий титанат иттербия) чем кристаллы титанатов-цирконатов РЗЭ (10,2 нм – образец 7М). Эти результаты подтверждают тенденцию, обнаруженную в работе [6] для кристаллов близких составов, но полученных золь–гель методом, а не кристаллизацией стекла.

Согласно данным [6], структурный переход флюорит–пироксолов не наблюдается в кристаллах твердых растворов $\text{Er}_2\text{Ti}_{2-x}\text{Zr}_x\text{O}_7$

при $x > 1$. Наличие структурного превращения флюорит–разупорядоченный пироксолов у кристаллов $\text{Er}_x\text{Yb}_{2-x}(\text{Ti,Zr})_2\text{O}_7$ в стеклокерамиках магниевоалюмосиликатной системы позволяет заключить, что концентрация оксида циркония в этих кристаллах меньше или равна концентрации оксида титана. Это находится в соответствии как с исходным составом стекла (в который были введены эквимольные количества TiO_2 и ZrO_2), так и с фактом выделения твердого раствора $\text{ZrO}_2\text{-ZrTiO}_4$ при структурном превращении дефектный флюорит–разупорядоченный пироксолов (табл. 2).

Структурные особенности стеклокерамик проявляются в их спектрах поглощения (рис. 10). Спектры поглощения исходных иттербийсодержащих литиево- и магниевоалю-

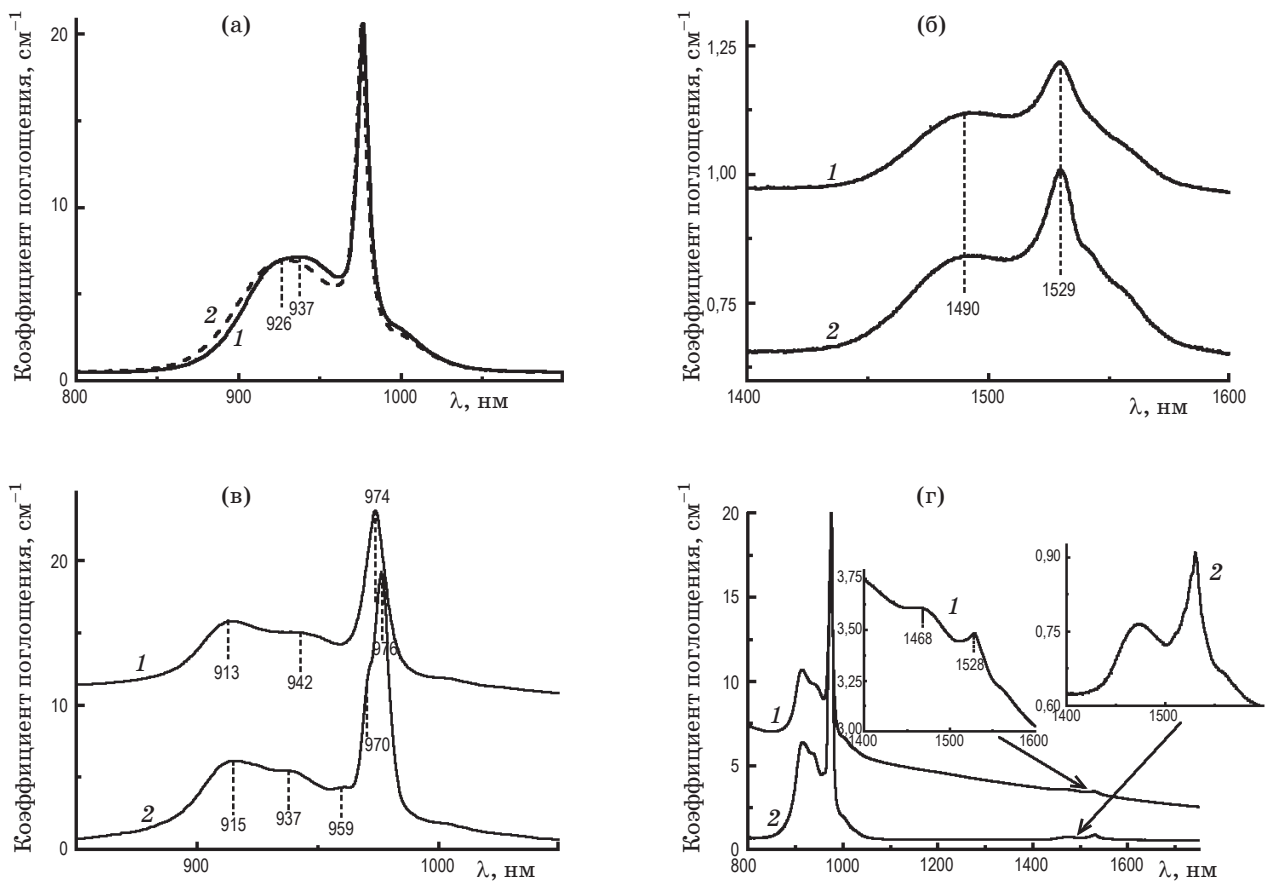


Рис. 10. Спектры поглощения исходных стекол, содержащих 4,11 мол% оксида иттербия, в области 800–1100 нм (а), где 1 – литиевоалюмосиликатное стекло, 2 – магниевоалюмосиликатное стекло 4М; и исходных иттербий–эрбийсодержащих стекол в области 1400–1600 нм (б), где 1 – литиевоалюмосиликатное стекло, содержащее 0,14 мол% оксида эрбия и 4,11 мол% оксида иттербия, 2 – магниевоалюмосиликатное стекло 3М; стеклокерамик, содержащих 4,11 мол% оксида иттербия, в области 800–1100 нм (в), где 1 – литиевоалюмосиликатная стеклокерамика, 2 – магниевоалюмосиликатная стеклокерамика 7М, иттербий–эрбийсодержащих стеклокерамик в области 1400–1600 нм (г), где 1 – литиевоалюмосиликатная стеклокерамика, содержащая 0,14 мол% оксида эрбия и 4,11 мол% оксида иттербия, полученная термообработкой при 785 °С в течение 12 ч и при 900 °С в течение 6 ч, 2 – магниевоалюмосиликатная стеклокерамика 33М.

мосиликатных стекол сходны (рис. 10а, б). Небольшая разница в них связана с тем, что коротковолновая компонента полосы поглощения иттербия в спектре исходного магниево-алюмосиликатного стекла 4М (с максимумом на 926 нм) смещена в более коротковолновую область относительно коротковолновой компоненты полосы в спектре литиевоалюмосиликатного стекла (с максимумом на 937 нм) при том, что положение максимумов полос практически одинаково (соответственно, 975,5 и 976 нм). Таким образом, величина штарковского расщепления полосы поглощения Yb^{3+} в исходном магниевоалюмосиликатном стекле несколько выше, чем в литиевоалюмосиликатном.

Спектр поглощения литиевоалюмосиликатной стеклокерамики, содержащей титанат иттербия, существенно менее интенсивный, чем спектр поглощения стеклокерамики 7М (рис. 10в), что говорит о большей степени упорядоченности кристаллической фазы в этой стеклокерамике, не содержащей крупных ионов Zr^{4+} . Аналогичные зависимости наблюдаются и для полосы поглощения Er^{3+} (рис. 10г).

В пересчете на одну и ту же концентрацию оксида эрбия (0,14 мол%) время жизни τ_{Er} люминесценции, обусловленной электронными переходами ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ в ионах Er^{3+} , в исходных литиево- (6,4 мс) и магниевоалюмосиликатных (около 6,5 мс) стеклах примерно одинаково, в нанокристаллах титаната-цирконата эрбия-иттербия оно несколько выше (7,1–7,6 мс), чем в нанокристаллах титаната эрбия-иттербия (6,5 мс). Аналогичная зависимость обнаружена и для радиационного времени жизни ($\tau_{\text{Er}}^{\text{рад}}$) возбужденного состояния ${}^4I_{13/2}$ ионов Er^{3+} (9,1 мс для нанокристаллов титаната эрбия-иттербия и 9,8–11,0 мс для нанокристаллов титаната-цирконата эрбия-иттербия).

Заключение

В магниевоалюмосиликатной системе впервые получены прозрачные стеклокристаллические материалы, содержащие наноразмерные кристаллы титанатов-цирконатов эрбия и иттербия со структурой дефектного флюорита. При повышении температуры термообработки в стеклокристаллических материалах обнаружено структурное упорядочение кристаллической фазы с формированием титанатов-цирко-

натов эрбия и иттербия со структурой разупорядоченного пирохлора.

Исследованы спектры поглощения, спектры и кинетика люминесценции ионов Er^{3+} и Yb^{3+} , а также ап-конверсионная люминесценция ионов эрбия в стеклокерамике магниевоалюмосиликатной системы, содержащей нанокристаллы $\text{Er}_x\text{Yb}_{2-x}(\text{Ti,Zr})_2\text{O}_7$. Термообработка исходных стекол приводит к большему структурированию полос поглощения Yb^{3+} и Er^{3+} при формировании ими кристаллических фаз со структурами флюорита и пирохлора.

Затухание люминесценции ионов эрбия у всех образцов носит моноэкспоненциальный характер; время затухания люминесценции Er^{3+} , обусловленной электронными переходами ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$, не изменяется с увеличением концентрации этих ионов от $0,29 \times 10^{20}$ до $0,69 \times 10^{20} \text{ см}^{-3}$, несколько увеличивается после термообработки и составляет 6,6 мс в стекле и 7,3 мс в стеклокерамике.

Эффективность переноса энергии от ионов Yb^{3+} к ионам Er^{3+} возрастает с ростом концентрации ионов эрбия и составляет 60% в стеклокерамике, содержащей $0,69 \times 10^{20} \text{ см}^{-3}$ ионов Er^{3+} . Для этого материала наблюдается и наибольший квантовый выход люминесценции – 83%.

Интенсивность ап-конверсионной люминесценции в области 500–700 нм, связанной с электронными переходами ${}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$, ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ и ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ в ионах Er^{3+} , заметно выше в стеклокерамике, чем в исходном стекле.

По данным РФА, а также по спектрам поглощения и люминесценции установлено, что в стеклокерамике литиевоалюмосиликатной системы выделяется более упорядоченная кристаллическая фаза, содержащая редкоземельные ионы, чем в стеклокерамике магниевоалюмосиликатной системы.

Кристаллизация иттербийсодержащей фазы со структурой флюорита и структурное упорядочение этой фазы в стеклах обеих систем приводит к росту времени жизни ионов Yb^{3+} на уровне ${}^2F_{5/2}$.

Заметное отличие от единицы эффективности переноса энергии от ионов иттербия к ионам эрбия, вероятно, связано с относительно большим временем жизни ионов Er^{3+} на уровне ${}^4I_{11/2}$, что усиливает процесс обратного переноса энергии от ионов эрбия к ионам иттербия.

Интенсивность полосы люминесценции в области 1,5 мкм, обусловленной электронными переходами $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ в ионах эрбия, падает при выделении в стеклах кристаллической фазы.

Время жизни люминесценции Er^{3+} этих электронных переходов в исходных литиево-и магневоалюмосиликатных стеклах примерно

одинаково, а в нанокристаллах титаната-цирконата эрбия-иттербия оно несколько выше, чем в нанокристаллах титаната эрбия-иттербия.

Авторы выражают признательность Ю.С. Соболеву за синтез стекол. О.С. Дымшиц, А.А. Жилин и И.П. Алексеева выражают благодарность РФФИ, грант № 10-03-00978-а, за частичную поддержку работы.

* * * * *

ЛИТЕРАТУРА

1. Дымшиц О.С., Жилин А.А., Алексеева И.П., Скопцов Н.А., Маляревич А.М., Юмашев К.В. Синтез и спектрально-люминесцентные свойства литиевоалюмосиликатных стеклокерамик, содержащих нанокристаллы $\text{Er}_x\text{Yb}_{2-x}\text{Ti}_2\text{O}_7$ // Оптический журнал. 2012. Т. 79. № 7. С. 45–57.
2. Shanon R.D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides // Acta Crystallogr. 1976. V. A 32. P. 751–767.
3. Glerup M., Nielsen O.F., Poulsen F.W. The structural transformation from the pyrochlore structure, $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$, to the fluorite structure, AO_2 , studied by Raman spectroscopy and defect chemistry modeling // Journal of Solid State Chemistry. 2001. V. 160. P. 25–32.
4. Martos M., Julián-López B., Cordoncillo E., Escribano P. Structural and spectroscopic study of a novel erbium titanate pink pigment prepared by sol-gel methodology // J. Phys. Chem. B. 2008. V. 112. P. 2319–2325.
5. Martos M., Julián-López B., Cordoncillo E., Escribano P. Structural and spectroscopic study of a new pink chromium-free $\text{Er}_2(\text{Ti},\text{Zr})_2\text{O}_7$ ceramic pigment // J. Am. Ceram. Soc. 2009. V. 92. № 12. P. 2987–2992.
6. Antonov V.A., Arsenev. P.A., Petrova D.S. Spectroscopic properties of the Nd^{3+} -ion in $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ and $\text{Gd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ monocrystals // Phys. Stat. Sol. (a). 1977. V. 41. P. K127–K131.
7. Alekseeva I., Dymshits O., Tsenter M., Zhilin A., Golubkov V., Denisov I., Skoptsov N., Malyarevich A., Yumashev K. Optical applications of glass-ceramics // J. Non-Cryst. Solids. 2010. V. 356. № 52–54. P. 3042–3058.
8. Скопцов Н.А., Денисов И.А., Маляревич А.М., Юмашев К.В., Дымшиц О.С., Жилин А.А., Алексеева И.П. Люминесценция прозрачной стеклокерамики, содержащей нанокристаллы титанатов-цирконатов Er^{3+} и Yb^{3+} // ЖПС. 2011. Т. 78. № 5. С. 697–706.
9. Lipson H., Steeple H. Interpretation of X-ray powder patterns / Ed. by McMillan. London, N. Y.: Martins Press, 1970. P. 383.
10. Большиков Ф.А., Воронько Ю.К., Попов А.В., Рябочкина П.А., Соболев А.А., Ушаков С.Н., Хромов М.Н. Спектроскопические свойства кристаллов кальций-ниобий-галлиевого граната, активированного ионами Tm^{3+} // Физика Твёрдого Тела. Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского. 2007. № 3. С. 49–54.
11. Wu R., Myers J.D., Myers M.J., Rapp Ch. Fluorescence lifetime and 980 nm pump energy transfer dynamics in erbium and ytterbium co-doped phosphate laser glasses // SPIE Paper# 4968-1. Photonics West. 2003. P. 1–7.