

Проф. Е.В. Колобкова¹,
зам. зав. центром И.А. Ходасевич², вед. науч. сотр. М.В. Корольков²,
зам. зав. центром Д.С. Могилевцев², вед. науч. сотр. А.С. Грабчиков²,
мл. науч. сотр. А.С. Пиотух²
(¹Университет ИТМО, г. Санкт-Петербург, Россия;
²Институт физики НАН Беларуси, г. Минск)

ФТОР-АЛЮМИНАТНОЕ СТЕКЛО С МАЛЫМ СОДЕРЖАНИЕМ ФОСФАТА БАРИЯ: ПЕРСПЕКТИВНЫЙ ЛЮМИНОФОР И МАТЕРИАЛ ДЛЯ ТЕРМОМЕТРИИ

Синтез фторидного стекла, активированного редкоземельными ионами – является актуальной задачей создания новых апконверсионных материалов вследствие меньшей энергии фононов в сравнении с оксидными матрицами, что обеспечивает уменьшение безизлучательных потерь, обусловленных многофононной релаксацией [1]. Добавка во фторидное стекло нескольких молярных процентов $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$ значительно увеличивает устойчивость стекла к кристаллизации и упрощает технологию его изготовления [2] при сохранении спектральных и люминесцентных свойств, близкими к фторидным [3]. Высокая температурная чувствительность таких стекол с ионами $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ указывает на их перспективность для оптических температурных сенсоров [4, 5].

В данной работе исследовались ап-конверсионные свойства образцов стекла $5\text{Ba}(\text{PO}_3)_2-(95-x-y)(\text{AlF}_3-\text{CaF}_2-\text{MgF}_2-\text{BaF}_2-\text{SrF}_2)-y\text{YbF}_3-x\text{ErF}_3$ при возбуждении люминесценции излучением диодного лазера с длиной волны 975 нм. Образцы различались концентрацией ионов Er^{3+} и Yb^{3+} : $y = 5$ и $x = 2.0, 1.0, 0.5, 0.1, 0.01, 10^{-3}, 10^{-4}$ (моль %) в образцах набора Н1, а в наборе Н2 – $x = 0.1$ и $y = 10.0, 8.0, 5.0, 4.0, 2.0$ (моль %).

Перспективность синтезированного стекла для использования в качестве элементов цветных индикаторов изучалась на образцах из Н1. В этих стеклах соотношение интенсивностей красной, зеленой и синей полос в спектре ап-конверсионной люминесценции зависит от концентрации ErF_3 и приводит к различию цвета, испускаемого излучения (рис. 1). Следует отметить, что синяя полоса в области 475 нм соответствует испусканию ионов Tm^{3+} при переходе $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$, присутствующих в стекле в виде неконтролируемых примесей. Различие в соотношении интенсивностей указывает на протекание процесса ап-конверсии по разным механизмам. Одной из характеристик механизма процесса является параметр n , определяемый наклоном log-log зави-

симости интенсивности ап-конверсионной люминесценции от мощности возбуждающего излучения (рис. 2).

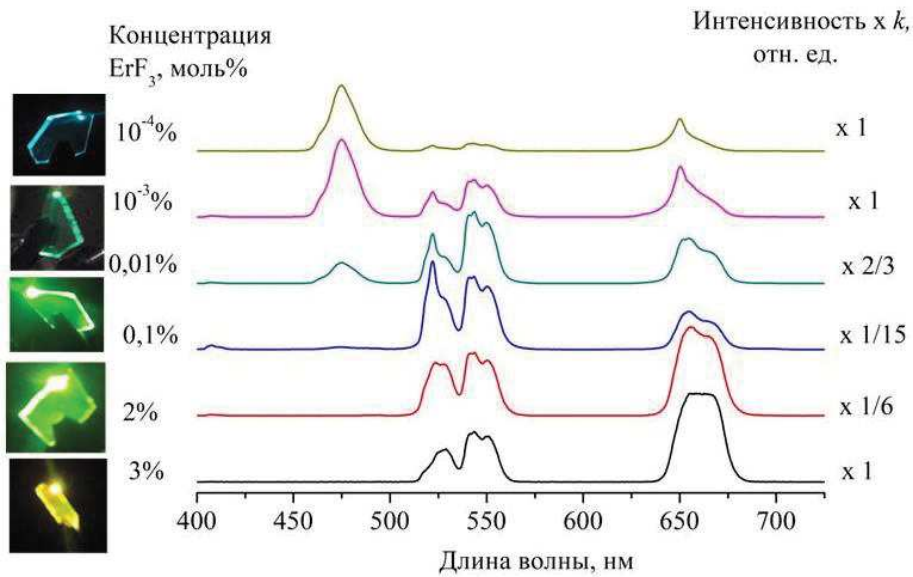


Рисунок 1 – Ап-конверсионные спектры и фото образцов из Н1 с разной концентрацией ErF_3

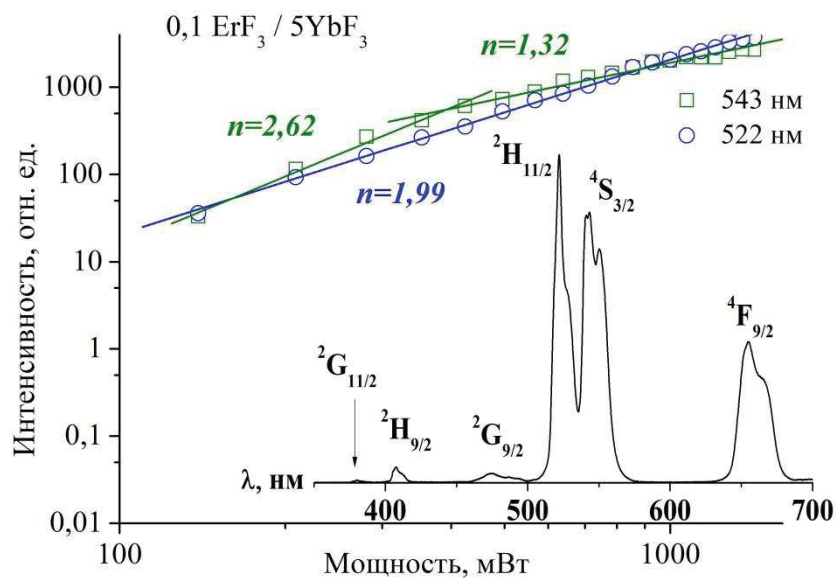


Рисунок 2 – Зависимость интенсивности зеленых полос от мощности накачки. Вставка: ап-конверсионный спектр стекла с 0,1% Er /5% Yb из Н1 при накачке 1,46 W. Красный кружок: область равных интенсивностей для обеих зеленых полос

У образца с 0,1 моль% ErF_3 , в спектре которого зеленые полосы имеют наибольшую интенсивность (рисунок 2), n для полосы $^2\text{H}_{11/2}$ (522 нм) не изменяется с ростом мощности и равняется 1,99, что соответствует поглощению 2 фотонов накачки. Для полосы $^4\text{S}_{3/2}$ (543 нм) n варьируется от 2,62 до 1,32, то есть три или два фотона необходимы

для создания населенности этого уровня. Если оба уровня заселяются вследствие безызлучательных переходов с вышележащего уровня ${}^4F_{7/2}$, то при округлении до целого числа значения n должны быть одинаковы. Разница в величине n указывает на возможность заселения этих уровней через разные каналы возбуждения. В образцах с 2; 1; 0,1 и 0,01 моль% ErF_3 n для уровней ${}^2H_{11/2}$ и ${}^4S_{3/2}$ различаются – 2 и 2,76; 2,4 и 1,75; 1,99 и 2,62; 2 и 2,33. В образцах, содержащих 0,5, 10^{-3} и 10^{-4} моль% ErF_3 , n для обеих зеленых полос близко к 2, следовательно, ап-конверсионная люминесценция возбуждается через одни и те же вышележащие уровни, хотя каналы их заселения могут отличаться. В образцах с ErF_3 менее 0,5 моль% для синей полосы около 475 нм (рисунок 1) показатель n указывает на заселение уровня 1G_4 иона Tm^{3+} путем кооперативной передачи энергии.

Пересечение log-log зависимостей для полос люминесценции с уровней ${}^2H_{11/2}$ and ${}^4S_{3/2}$ ионов Er^{3+} от мощности накачки (рисунок. 2), указывает на нагрев образца с ростом мощности возбуждения. По спектрам всех образцов из Н1 наблюдалось их нагревание при воздействии ИК излучением в течение 200 мс и снижение его скорости при уменьшении концентрации ErF_3 . Спектры на рис. 3 демонстрируют результаты исследования влияния длительности возбуждения и плотности мощности накачки на нагрев образца из Н2 с 0,1 моль % ErF_3 и 5 моль% YbF_3 .

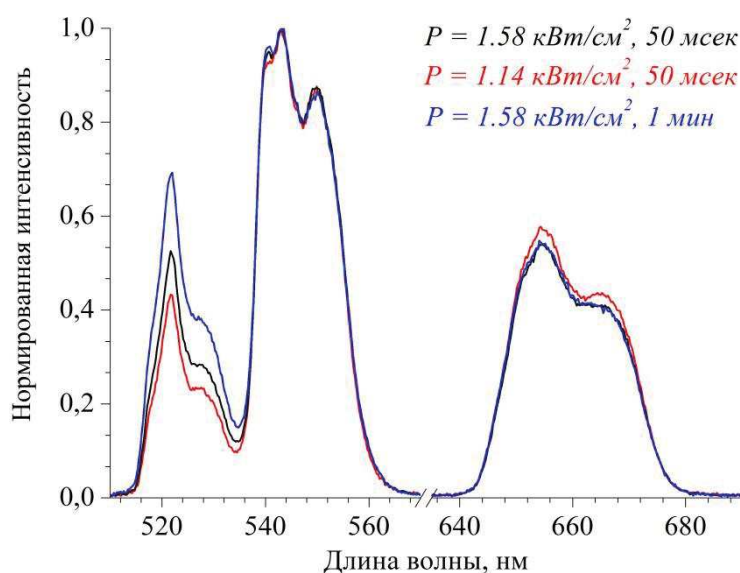


Рисунок 3 – Спектры ап-конверсионной люминесценции стекла 0.1ErF₃/5YbF₃ (H2) при разных условиях возбуждения

Увеличение плотности мощности и длительности возбуждения ведет к перераспределению интенсивностей красной и обеих зеленых полос люминесценции, что позволило определить условия возбужде-

ния ап-конверсионной люминесценции без нагрева образцов из H₂ для каждой концентрации Yb³⁺. Установлено, что образцы стекла с 0,1 моль% ErF₃ и (4-5)моль% YbF₃ могут быть использованы для термометрии, когда плотность мощности возбуждающего ИК излучения на превышает 1,14 кВт/см², накопление сигналов люминесценции осуществляется в течение 50 мс при общей продолжительности непрерывных измерений до 10 мин.

Таким образом, показана возможность контроля цветовых оттенков излучения синтезированных стекол при возбуждении в них ап-конверсионной люминесценции. Уменьшение содержания ErF₃ в стекле приводит к переходу цвета излучения в образцах от желтого к голубому вследствие изменения каналов переноса энергии в процессе ап-конверсии. Увеличение мощности накачки и длительности возбуждения сопровождается вариацией ап-конверсионного спектра, обусловленного нагревом образца. Для оценки термочувствительности образцов определены условия возбуждения ап-конверсионной люминесценции в зависимости от концентрации в стекле YbF₃, обеспечивающие минимальное нагревание их возбуждающим излучением. Исследования поддержаны проектами БРФФИ № Ф22-036 и № Ф22В-008.

ЛИТЕРАТУРА

1. Suyver J. F., Grimm J., Kramer K. W., Gudel H. U. Highly efficient near-infrared to visible up-conversion process in NaYF₄:Er³⁺,Yb³⁺, // J. Lumin. 2005. – Vol. 114. – P. 53 –59.
2. Kolobkova E., Alkhlef A., Mironov L. Yu., Bogdanov O. Effect of the phosphate content on the spectroscopic and lasing properties of Er³⁺/Yb³⁺-doped fluorophosphate glasses // Ceram. Inter. – 2020. – Vol. 46. – P. 26396 – 26402.
3. Kolobkova E., Alkhlef A., Yasukevich A., Babkina A. Spectroscopic and lasing properties of Er³⁺/Yb³⁺-doped fluorophosphate glass with small additives of phosphates // Opt. Mater. Express. – 2019. – Vol. 9. – P. 3666 – 3679.
4. Kolobkova E., Alkhlefa A., Kuzmenko N., Khodasevich I., Grabtchikov A. NIR and visible luminescence of Er³⁺/Yb³⁺ co-doped fluorophosphates glasses with small additives of phosphates // J. Lumin. – 2021. – Vol. 235. – P. 118033(10).
5. Kolobkova E. Fluoroaluminate glasses with low phosphate content doped with Er³⁺/Yb³⁺ ions for up-conversion luminescence temperature sensors // Mater. Chem. Phys. – 2022. – Vol. 290. – P. 126575 (23).