

УДК 535.37

**ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ИОНОВ Er^{3+}
В СВИНЕЦ-ФТОР-ХЛОРИД-ГЕРМАНАТНЫХ СТЕКЛАХ
И СТЕКЛОКЕРАМИКАХ¹**

*Аванесов С. А.², Ватлина М. И.³, Игнатъев Б. В.⁴, Исаев В. А.⁵,
Лебедев А. В.⁶, Плаутский П. Г.⁷, Саакян А. В.⁸, Храпко Н. В.⁹*

LUMINESCENCE OF Er^{3+} IONS IN GERMANATE BASED LEAD-FLUORIDE-CHLORINE GLASSES
AND GLASS-CERAMICS

Avanesov S. A., Vatlina M. I., Ignatiev B. V., Isaev V. A., Lebedev A. V., Plautskiy P. G., Saakyan A. V.,
Chrapko N. V.

A new germanate based lead-fluoride-chlorine transparent glass-ceramics doped with Er^{3+} ions was prepared by melt quenching technique and subsequent treatment. Crystallization properties of glasses and luminescent properties of Er^{3+} ions in glass and glass-ceramics depending on quantity of chlorine and fluoride, regimes of heat treatment and pump wavelength have been studied. It is shown that even fine increased of chlorine and fluoride contents, regimes of heat treatment and pump wavelength influences both crystallization and spectroscopic properties significantly. Based on the research results we introduce anti-Stokes schemes.

Keywords: glass-ceramics, rare-earth in glasses, optical spectroscopy, luminescence, X-ray diffraction, differential thermal analyze.

Эрбиевые лазеры с длиной волны $\sim 1,5$ мкм (переход ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ иона Er^{3+}) являются привлекательными для целого ряда применений. Существующие материалы, из которых изготавливаются активные элементы таких лазеров, практически ограничены иттербий-эрбиевыми средами, в частности алюмоиттриевым гранатом и стеклами на фосфатной основе. Особенностью фосфатных стёкол является сочетание высокого квантового выхода люминесценции с уровня

${}^4I_{13/2}$ с малым временем жизни уровня ${}^4I_{11/2}$ иона Er^{3+} . Благодаря быстрой многофононной релаксации уровня ${}^4I_{11/2}$ в фосфатных стёклах резко ослаблены ап-конверсионные процессы. Однако фосфатные стёкла имеют низкий порог разрушения излучением накачки, что ограничивает среднюю мощность генерации лазеров на них [1]. По сравнению с фосфатными германатные стёкла, в особенности легированные оксидами или фто-

¹Работа выполнена при поддержке РФФИ (06-02-96638-р_юг_a, 08-08-99123-р_офи, 09-02-06146-г, 09-02-96510-р_юг_a, 09-02-96511-р_юг_a).

²Аванесов Самвел Андраникович, инженер кафедры экспериментальной физики Кубанского государственного университета; e-mail: samuil@ Rambler.ru

³Ватлина Мария Ивановна, инженер кафедры экспериментальной физики Кубанского государственного университета; e-mail: m_vatlina@mail.ru

⁴Игнатъев Борис Владимирович, канд. физ.-мат. наук, доцент кафедры экспериментальной физики Кубанского государственного университета; e-mail: bvignat@mail.ru

⁵Исаев Владислав Андреевич, канд. хим. наук, доцент кафедры экспериментальной физики Кубанского государственного университета; e-mail: vlisaev@ Rambler.ru

⁶Лебедев Андрей Валерьевич, инженер кафедры экспериментальной физики Кубанского государственного университета; e-mail: alebedev.phys@mail.ru

⁷Плаутский Павел Геннадьевич, инженер кафедры экспериментальной физики Кубанского государственного университета; e-mail: ppg_85md@yahoo.com

⁸Саакян Артур Весмирович, инженер кафедры экспериментальной физики Кубанского государственного университета; e-mail: mo@mail.ru

⁹Храпко Наталья Вячеславовна, канд. хим. наук, преподаватель кафедры аналитической химии Кубанского государственного университета; e-mail: chrapko.nat@mail.ru

ридами тяжёлых металлов, имеют высокую термическую и химическую стабильность, высокую механическую прочность, высокий показатель преломления и характеризуются маленьким поглощением в ближней ИК-области.

На сегодня одними из эффективных источников накачки для получения 1,5 мкм генерации являются лазерные диоды с $\lambda_{\text{ген.}} \sim 800$ и 980 нм. Эффективность заселения верхнего лазерного уровня будет зависеть от скорости безызлучательной релаксации с предлазерных уровней. Скорость безызлучательной релаксации (БР) экспоненциально зависит от энергетического зазора ΔE между центрами тяжести мультиплетов, соответствующих рассматриваемым электронным уровням, и от энергии фононов матрицы

$$W_p = \beta \exp(-\alpha \Delta E), \quad \alpha = -\frac{\ln \varepsilon}{\hbar \omega_{\text{макс}}}, \quad (1)$$

где β и α — константы, зависящие от свойств матрицы и характеризующие силу электрон-фононного взаимодействия; $\hbar \omega_{\text{макс}}$ — наибольшая энергия фононов, принимающих участие в процессе многофононной безызлучательной релаксации (МБР) в данной матрице.

Безызлучательные переходы могут быть однофононными и многофононными. Процессы, протекающие с участием большого числа фононов, являются менее вероятными, чем однофононные. Поэтому для процессов БР наиболее существенны фононы с максимальной частотой для данной среды как обеспечивающие максимальную вероятность процесса релаксации. Низкая энергия фононов матрицы, в свою очередь, будет способствовать уменьшению безызлучательных потерь (процесс БР приобретает многофононный характер) и, как следствие, увеличению квантового выхода люминесценции с уровнем примесного иона, близко расположенных к нижележащим. Это реализуется в галогенидных и халькогенидных матрицах, энергия фононов которых на порядок ниже энергии фононов оксидных матриц.

Новые материалы с хорошо воспроизводимыми характеристиками должны обеспечивать получение изделий самой различной формы, включая волокно и плёнку, должны быть технологичны и достаточно дешёвы, стабильны по отношению к окружающей среде и пр. Всем вышеперечисленным условиям могут удовлетворить неорганические стёкла с внедрёнными в них нанокристаллами опре-

делённого состава, ответственного за оптические свойства композита [2]. Предлагаемый класс материалов сочетает в себе положительные физико-химические свойства стеклообразной матрицы и уникальные свойства нанокристаллов. Наибольший интерес представляют кристаллы хлоридов и бромидов, спектральная область прозрачности которых хорошо сочетается с областью прозрачности стеклообразной матрицы.

1. Методика получения образцов и измерений

Существует ряд способов создания композитных материалов на основе неорганических стёкол с наноразмерными кристаллическими внедрениями. В данной работе был использован хорошо известный стандартный способ создания стеклокристаллических материалов, основанный на варке исходного стекла и последующей его доводке путём термообработки при определённой температуре [3, 4]. Выбор температуры и времени обработки является нетривиальной задачей, поскольку при доводке стекла должна выпадать определённая кристаллическая фаза, активаторный ион должен преимущественно входить в кристаллическую фазу, кристаллическая фаза должна характеризоваться минимальной дисперсией линейных размеров и, наконец, полученные композиты должны оставаться оптически прозрачными. Обычно температура отжига определяется по данным дифференциально-термического анализа, а время отжига — экспериментально.

Руководствуясь перечисленными критериями, для проведения исследований в качестве исходных были сварены стёкла следующих составов:

- A. $50\text{GeO}_2 - 38\text{PbO} - 12\text{PbF}_2 + 2\text{ErF}_3$,
- B. $50\text{GeO}_2 - 38\text{PbO} - 10\text{PbF}_2 - 2\text{PbCl}_2 + 2\text{ErF}_3$,
- C. $50\text{GeO}_2 - 38\text{PbO} - 6\text{PbF}_2 - 6\text{PbCl}_2 + 2\text{ErF}_3$,
- D. $50\text{GeO}_2 - 38\text{PbO} - 12\text{PbCl}_2 + 2\text{ErF}_3$,
- E. $50\text{GeO}_2 - 35\text{PbO} - 15\text{PbF}_2 + 2\text{ErF}_3$,
- F. $48\text{GeO}_2 - 33\text{PbO} - 15\text{PbF}_2 - 4\text{PbCl}_2 + 2\text{ErF}_3$,
- G. $48\text{GeO}_2 - 33\text{PbO} - 13\text{PbF}_2 - 2\text{CaCl}_2 - 4\text{PbCl}_2 + 2\text{ErF}_3$,
- H. $48\text{GeO}_2 - 30\text{PbO} - 13\text{PbF}_2 - 2\text{CaCl}_2 - 7\text{PbCl}_2 + 2\text{ErF}_3$,
- I. $48\text{GeO}_2 - 30\text{PbO} - 13\text{PbF}_2 - 2\text{BaCl}_2 - 7\text{PbCl}_2 + 2\text{ErF}_3$,

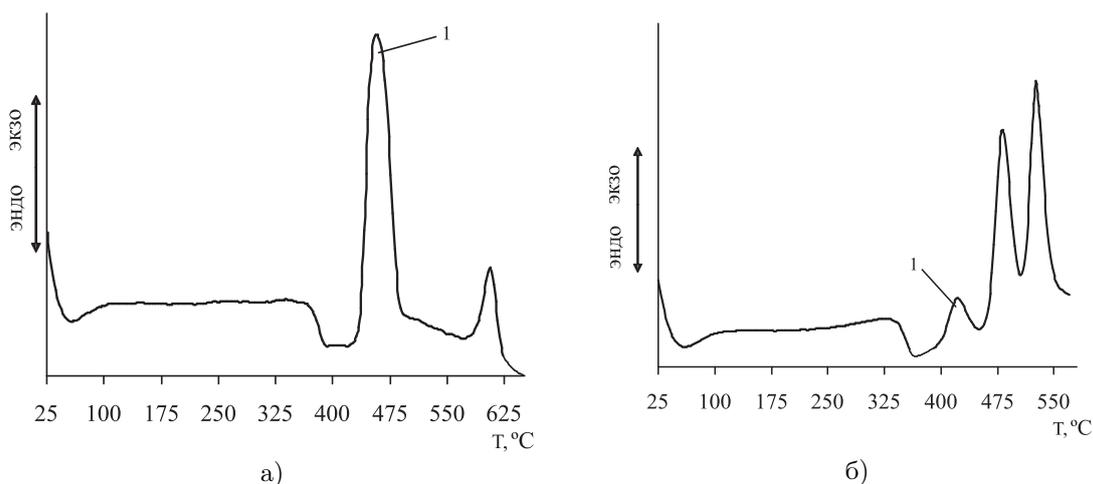


Рис. 1. ДСК диаграммы образцов А (а) и Е (б)

J. $48\text{GeO}_2 - 30\text{PbO} - 14.5\text{PbF}_2 - 0.5\text{CaCl}_2 - 7\text{PbCl}_2 + 2\text{ErF}_3$.

Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК) диаграммы записывались на установке NETZSCH STA 409 PC/PG (скорость нагревания 10 К/мин). Спектры люминесценции регистрировались по однолучевой схеме на автоматизированной установке на базе монохроматора МДР 23 (решётка 1200 шт/мм, разрешение 1,2 нм/мм, ширина щелей 0,7 мм) после возбуждения непрерывными лазерными диодами с $\lambda_{\text{ген.}} = 808$ и 976 нм мощностью 2 Вт и 470 мВт соответственно, в качестве приёмников использовались фотоэлектронный умножитель ФЭУ 79 и германиевый фотодиод ФД-5Г. Термообработка образцов производилась в области перехода в стеклообразное состояние в течение 3–10 ч. Рентгенограммы образцов записывались с помощью рентгеновского дифрактометра XRD-7000 SHIMADZU.

2. Результаты и обсуждение

2.1. Дифференциально-термический анализ

Из всех закладываемых составов удалось получить прозрачные (без включений и пузырьков) стёкла, за исключением образцов G, H, I, J, которые кристаллизовались уже в процессе варки. Поскольку в эти составы было добавлено небольшое количество CaCl_2 и BaCl_2 , факт кристаллизации позволил предположить, что ионы Ca и Ba выступают в качестве катализаторов кристаллизации. ДСК диаграммы образцов А–С и Е–F аналогичны друг другу. В качестве примера на рис. 1 приведены ДСК диаграммы образцов А и Е,

температуры размягчения и кристаллизации всех образцов сведены в табл. 1. В дальнейшем примем T_g – температура перехода в стеклообразное состояние, T_{ci} – температуры кристаллизации ($i = 1$ – галогенсодержащей фазы, $i = 2, 3, 4$ – кислородсодержащей фазы), ΔT – область температур термической стабильности стекла.

На всех ДСК диаграммах присутствуют эндотермические области, соответствующие процессам микроликвации в объёме стёкол, и экзотермические области, соответствующие процессам кристаллизации. На ДСК диаграммах образцов А–D наблюдаются два пика в высокотемпературной области, соответствующие кристаллизации кислородсодержащих соединений, и не наблюдается низкотемпературный пик, соответствующий кристаллизации PbF_2 [5]. На ДСК диаграммах образцов Е и F присутствуют низкотемпературные пики (1), соответствующие кристаллизации галогенсодержащей фазы, и высокотемпературные пики, соответствующие кристаллизации матрицы стекла (кислородсодержащих соединений).

При добавлении 4 моль. % PbCl_2 (образец F) в состав образца Е наблюдается уменьшение T_g , T_{c1} и ΔT , что свидетельствует о замещении фтора хлором в галогенсодержащей фазе [4], а также наблюдаются изменения в высокотемпературной области (что справедливо и для образцов А–D), связанные с участием ионов хлора в формировании структуры стекла. Зависимость T_{ci} от состава стекла в образцах А–D не наблюдается, поэтому можно предположить, что в данном случае образуются различные структурные группировки, содержащие разное количество хлора.

Таблица 1. Температуры размягчения и кристаллизации свинец-фтор-хлор-германатных стёкол

Образец	$T_g, ^\circ\text{C}$	$T_{c1}, ^\circ\text{C}$	$T_{c2}, ^\circ\text{C}$	$T_{c3}, ^\circ\text{C}$	$T_{c4}, ^\circ\text{C}$	$\Delta T = T_{c1} - T_g, ^\circ\text{C}$
A	384	–	457	–	606	–
B	380	–	463	–	583	–
C	389	–	483	–	598	–
D	396	–	480	–	651	–
E	342	423	481	–	526	81
F	348	402	489	512	528	54

Таблица 2. Температуры и времена отжига свинец-хлор-фтор-германатных стёкол

Образец	$T_{\text{отжига}}, ^\circ\text{C}$	$t_{\text{отжига}}, \text{ч}$
A	375	5
B	375	5
C	386	5
D	388	5
E	340	3,5
	350	3,5
	360	6
F	340	3,5
	350	3,5
	360	6

В образцах E и F наблюдается зависимость T_{ci} от состава стекла (T_{ci} ($i = 2, 3, 4$) больше у образца F). Это говорит о том, что ионы хлора в данном случае не образуют связи с германием, а изменения происходят лишь в галогенсодержащей фазе.

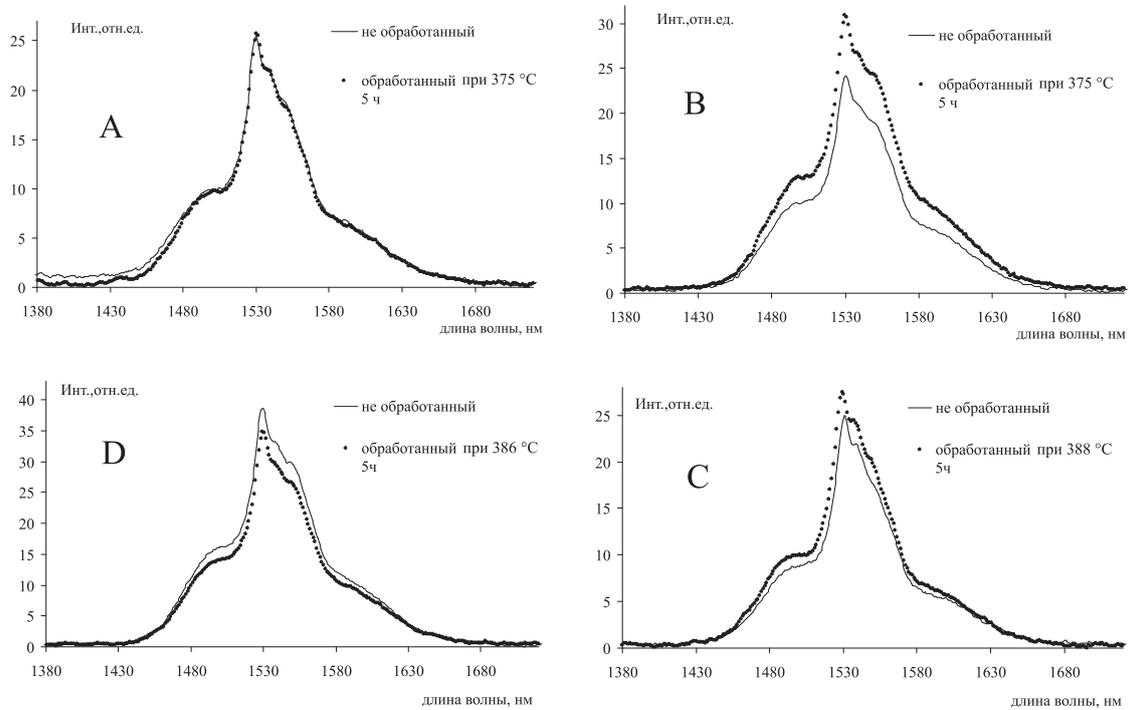
Отжиг полученных стёкол проводился в области перехода в стеклообразное состояние в соответствии с данными дифференциально-термического анализа (табл. 1), время отжига варьировалось от 3 до 10 ч в зависимости от состава и температуры. Следует отметить, что после отжига в течение 10 ч все образцы мутнели. Поскольку в области перехода в стеклообразное состояние помимо процесса кристаллизации происходят процессы микроликвации, то помутнение образцов A–F отражает эти процессы [6]. Температуры и времена отжига оптически прозрачных образцов приведены в табл. 2.

2.2. Спектры 1,5 мкм люминесценции при накачке в уровни $^4I_{11/2}$ и $^4I_{9/2}$

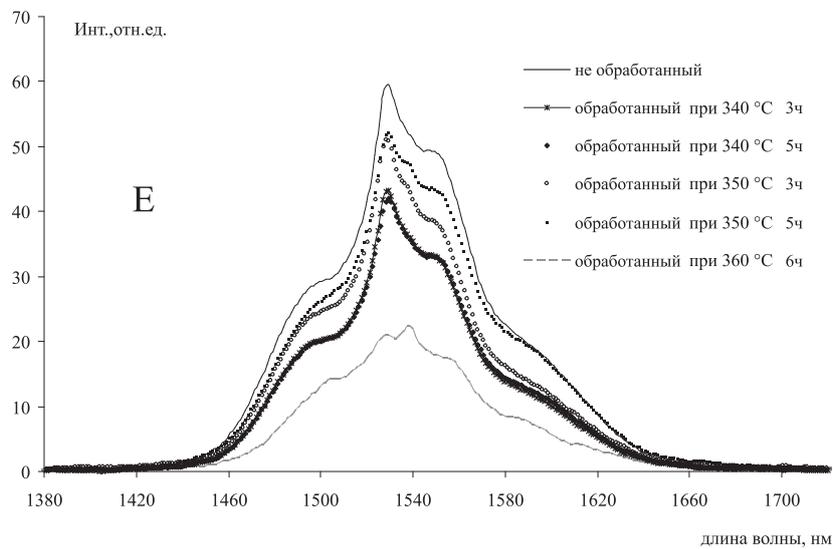
Спектры 1,5 мкм люминесценции исходных и обработанных образцов A и C при накачке в уровень $^4I_{11/2}$ (976 нм) приведены на рис. 2а. Во всех образцах, за исключением образца C, относительная интенсивность перехода $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ ($\lambda=1,53$ мкм) после термообработки возрастает, но в то же время в обработанном и необработанном стекле

она больше в образце C. Это может быть связано с разным содержанием хлора в полученных образцах (во-первых, из-за сильной летучести при варке происходят потери хлора, во-вторых, после отжига разные доли ионов эрбия находятся в хлоридном (фторидном) и кислородном окружении). В остальном (форма, полуширина) после термообработки контур излучения не меняется, это означает, что кристаллизация в данном случае не происходит.

Спектры люминесценции при накачке в уровень $^4I_{11/2}$ образцов E и F приведены на рис. 2б и 2в соответственно. Видно, что термообработка приводит к изменению спектров люминесценции (причём заметные изменения происходят при изменении температуры отжига, время отжига практически не влияет на контур испускания): уменьшается полуширина и интенсивность линий, наблюдается разрешение большего числа линий, а также происходит перераспределение максимума (1,53 мкм в стекле \rightarrow 1,55 мкм в обработанном стекле). Эти изменения указывают на изменение силы поля вокруг ионов эрбия: эрбий в стеклообразной матрице \rightarrow эрбий в кристаллической матрице. Спектры термообработанного стекла при 340°C в течение 3 и 5 ч мало отличаются от спектров необработанного стекла, это означает, что при обработке образуются кристаллы малых раз-

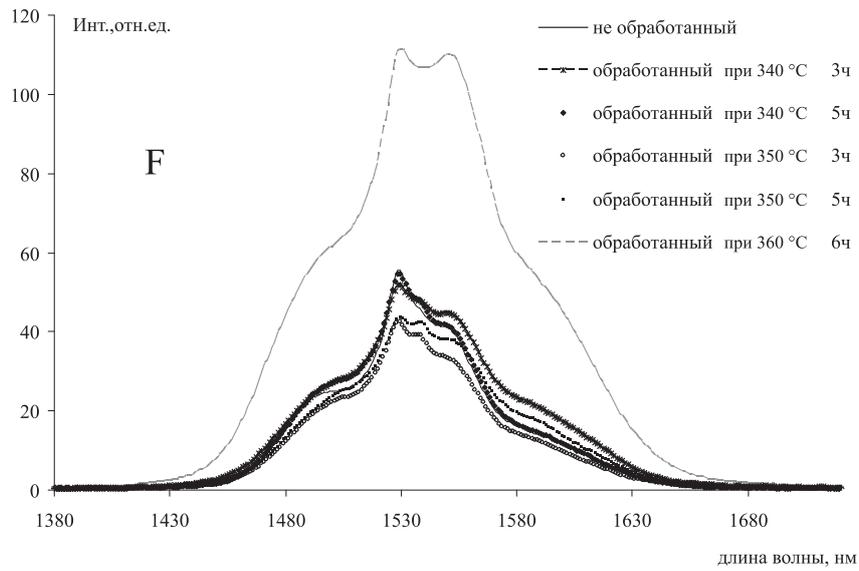


a)

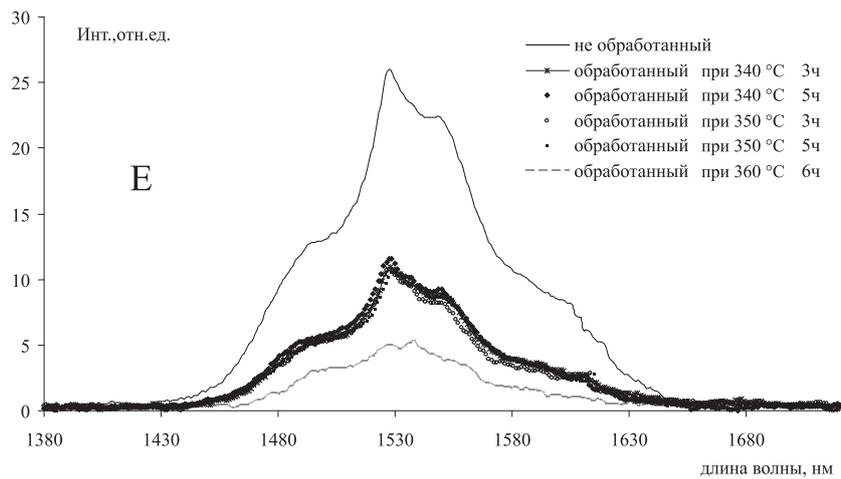


б)

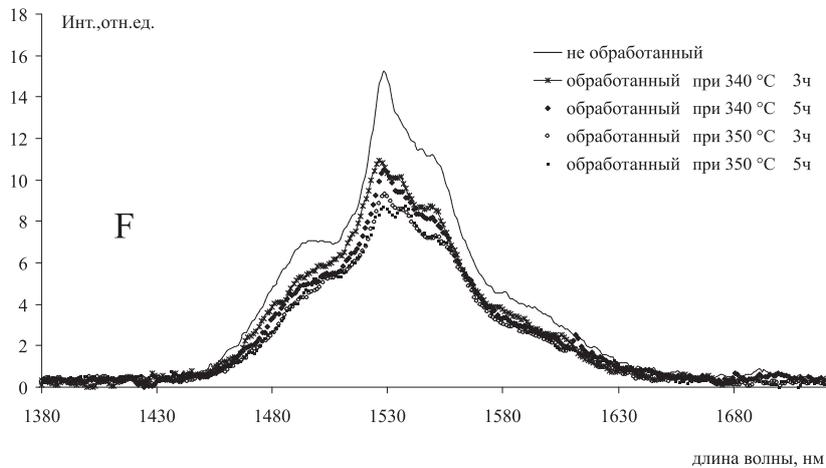
Рис. 2а, 2б. Спектры 1,5 мкм люминесценции образцов А–Д (а) и Е (б) ($\lambda_{\text{возб.}} = 976 \text{ нм}$)



в)

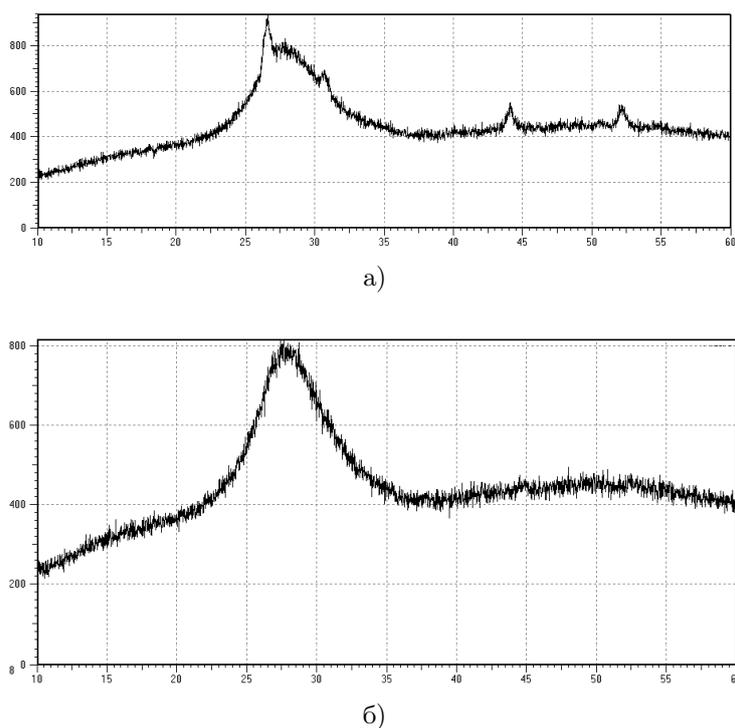


г)



д)

Рис. 2в–2д. Спектры 1,5 мкм люминесценции образцов F (в) ($\lambda_{\text{возб.}} = 976 \text{ нм}$), E (г) и F (д) ($\lambda_{\text{возб.}} = 808 \text{ нм}$)

Рис. 3. Рентгенограммы образцов Е (а) и F (б), обработанных при 360°C 6 ч

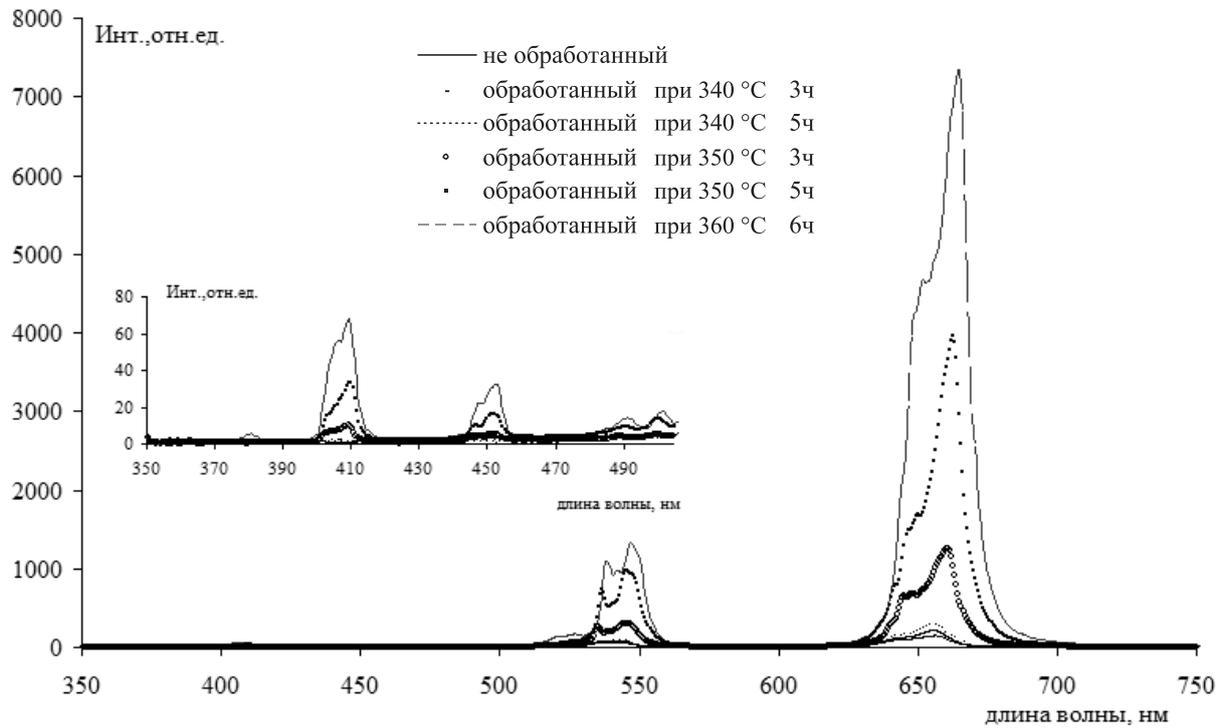
меров и в малом количестве, следовательно, большая часть ионов эрбия по-прежнему находится в стекле. После обработки при 350°C в течение 3 и 5 ч разрешается большее число переходов между штарковскими компонентами, происходит постепенное перераспределение интенсивностей, что отражает внедрение большего числа ионов Er^{3+} в кристаллическую фазу. Заметные изменения происходят после обработки при температуре 360°C в течение 6 ч. Спектр люминесценции образца Е становится характерным для ионов эрбия в кристаллической фазе [7], в то время как образец F — заметно отличается: резко возрастает интенсивность, полуширина контура. Такое изменение в спектре люминесценции образца F может быть связано с изменением структуры кристаллической фазы (рис. 3).

Аналогичные выводы можно сделать при накачке в уровень $^4\text{I}_{9/2}$ (рис. 2г, 2д).

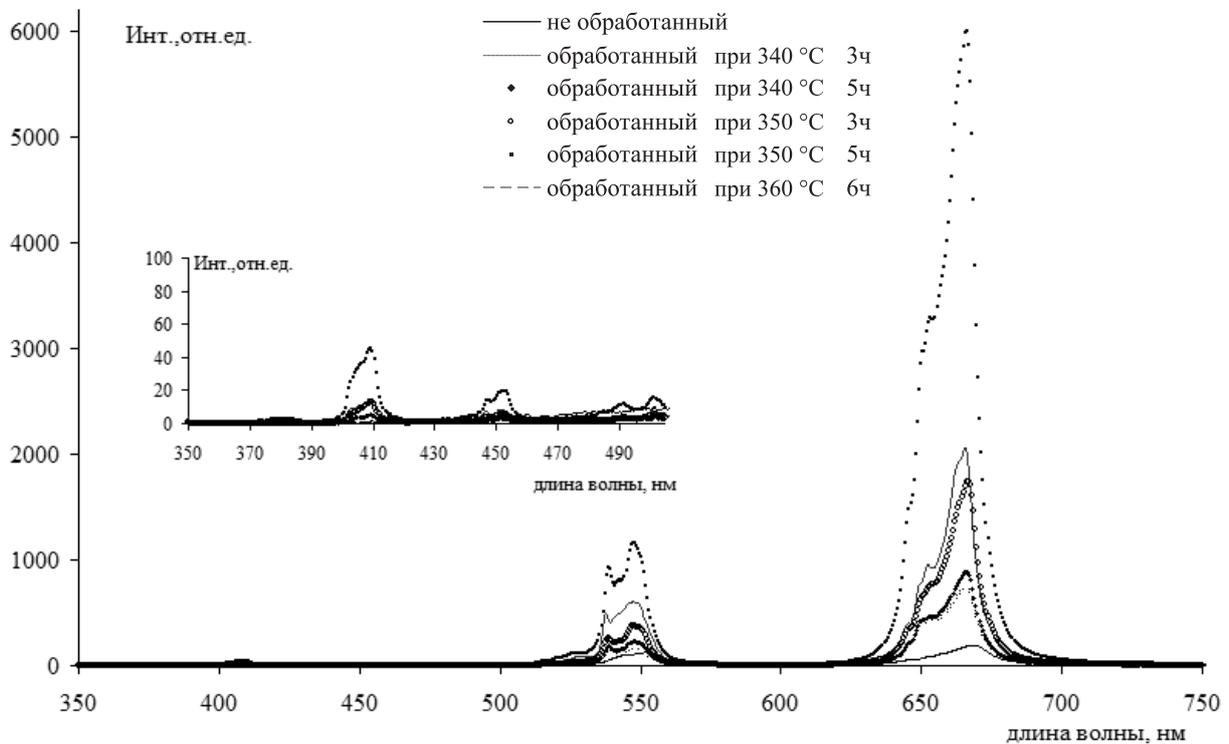
2.3. Ап-конверсионные свойства

В работах [3, 4] показано, что до и после отжига хлор-фтор-германатные стёкла демонстрируют эффективную ап-конверсию при накачке в уровень $^4\text{I}_{9/2}$, причём температура и время отжига, как и содержание хлора, влияют на ап-конверсию, а именно, увеличивают число кросс-релаксационных про-

цессов. На рис. 4 приведены спектры ап-конверсии (образец F) при накачке в уровень $^4\text{I}_{11/2}$. Для нетермообработанных образцов в спектрах наблюдаются полосы, соответствующие переходам $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ (548 нм) и $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ (665 нм), а для обработанных образцов, помимо указанных, наблюдаются переходы $^4\text{G}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ (381 нм), $^2\text{H}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ (410 нм), $^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ (441 нм), $^4\text{F}_{5/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ (453 нм), $^4\text{F}_{7/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ (492 нм). После обработки спектры ап-конверсии соответствуют спектрам ионов эрбия в кристаллической фазе, в том числе и для образца F, обработанного при 360°C в течение 6 ч. В отличие от накачки в уровень $^4\text{I}_{9/2}$ в данном случае изначально доминирующим является переход $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$, а также практически не происходит перехода $^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$, что свидетельствует о том, что в процессе ап-конверсии в этих случаях участвуют разные уровни. Заселение уровней $^4\text{S}_{3/2}$ и $^4\text{F}_{9/2}$ происходит с помощью двух фотонов, которые могут либо поглощаться из основного и возбуждённых состояний, либо переноситься за счёт кросс-релаксации. В необработанных стёклах происходит только поглощение, а в обработанных — поглощение и перенос.



а)



б)

Рис. 4. Спектры ап-конверсии образца Е (а) и F (б) ($\lambda_{\text{возб.}} = 976 \text{ нм}$)

Можно выделить три возможных механизма ап-конверсии: ап-конверсия, обусловленная поглощением из возбуждённых состояний; энергетическим переносом между близко расположенными ионами ($\text{D}^* + \text{A}^* \rightarrow \text{D} + \text{A}^{**}$, D — донор, A — акцептор, * — первое возбуждённое состояние, ** — второе возбуждённое состояние); лавинным образованием фотонов (донор и акцептор переходят в одно промежуточное состояние). Важно отметить, что при накачке в уровень $^4\text{I}_{9/2}$ может происходить поглощение накачки как из уровня $^4\text{I}_{9/2}$ в уровень $^2\text{H}_{9/2}$, так и из уровня $^4\text{I}_{11/2}$ в уровень $^4\text{F}_{3/2}$. Нижние уровни при этом заселяются после безызлучательной релаксации и с помощью кросс-релаксации. А при накачке в уровень $^4\text{I}_{11/2}$ поглощение происходит из нижележащего уровня $^4\text{I}_{13/2}$ в уровень $^2\text{H}_{11/2}$, который быстрее безызлучательно релаксирует на уровень $^4\text{S}_{3/2}$, в результате чего излучение в основном состоянии $^4\text{I}_{15/2}$ с данного уровня практически не наблюдается. Однако для образца F, обработанного при 360°C в течение 6 ч, при накачке в уровень $^4\text{I}_{11/2}$ отчётливо наблюдается переход $^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ (рис. 4б), что может свидетельствовать уже о поглощении из уровня $^4\text{I}_{11/2}$.

Заключение

Получены прозрачные стеклокристаллические материалы на основе свинец-фтор-хлор-германатных стёкол. Показано, что кристаллизационные свойства стёкол зависят от метода варки. В отличие от [5] при концентрации PbF_2 12 мол. % после отжига кристаллизация не наблюдалась, что обусловлено технологией варки. Найдены оптимальные соотношения PbF_2 и PbCl_2 , позволяющие формировать в объёме стекла активированные ионами Er^{3+} кристаллические галогениды. Показано, что при небольшом изменении содержания PbF_2 , PbCl_2 , режи-

мов термообработки и видов накачки резко изменяются люминесцентные свойства ионов Er^{3+} , а именно, изменяются механизмы, обуславливающие антистоксовую люминесценцию. Доминирующим становится механизм лавинного образования фотонов.

Литература

1. Галаган Б.И., Денжер Б.И., Осико В.В., Сверчков С.Е. Эффективность заселения уровня $^4\text{I}_{13/2}$ иона Er^{3+} и возможность генерации излучения с длиной волны 1.5 мкм в ИАГ:Уб, Er при высоких температурах // Квантовая электроника. 2007. Т. 37. № 10. С. 971–973.
2. Laura L., Beecroft and Christopher K. Ober. Nanocomposite Materials for Optical Applications // Chem. Mater. 1997. Vol. 9. P. 1302–1317.
3. Аванесов А.Г., Аванесов С.А., Глуценко М.С., Саакян А.В. Получение и исследование кристаллизационных и люминесцентных свойств хлор-фтор-оксидных стёкол // Оптика и спектроскопия конденсированных сред: Материалы XIV Всерос. конф. Краснодар: КубГУ, 2008. С. 198–203.
4. Аванесов А.Г., Аванесов С.А., Ватлина М.И., Глуценко М.С., Исаев В.А., Лебедев А.В., Плаутский П.Г., Саакян А.В. Влияние ионов хлора и режимов термообработки на оптические свойства композитов на основе свинцово-хлор-фтор-германатных стёкол, активированных ионами Er^{3+} // Оптика и спектроскопия конденсированных сред: Материалы XV Всерос. конф. Краснодар: КубГУ, 2009. С. 133–142.
5. Dantelle G., Mortier M., Patriarche G., Vivien D. Er^{3+} -doped PbF_2 : Comparison between nanocrystals in glass-ceramics and bulk single crystals // Journal of Solid State Chemistry. 2006. Vol. 179. P. 1995–2003.
6. Аннен А.А. Химия стекла. Л.: Химия. 1970. 352 с.
7. Chen D., Wang Y., Yu Y., Ma E., Bao F., Hu Z., Cheng Y. Luminescence at $1.53 \mu\text{m}$ for a new Er^{3+} -doped transparent oxyfluoride glass ceramic // Materials Research Bulletin. 2006. Vol. 41. P. 1112–1117.

Ключевые слова: стеклокристаллические материалы, PЗ-ионы в стёклах, оптическая спектроскопия, люминесценция, рентгенофазовый анализ, дифференциально-термический анализ.

Статья поступила 10 декабря 2009 г.

Кубанский государственный университет, г. Краснодар

© Аванесов С.А., Ватлина М.И., Игнатъев Б.В., Исаев В.А., Лебедев А.В., Плаутский П.Г., Саакян А.В., Храпко Н.В., 2009