

СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ОКСИФТОРИДНЫХ СТЕКОЛ, СОАКТИВИРОВАННЫХ ИОНАМИ (Yb^{3+} , Eu^{3+}) И (Yb^{3+} , Tb^{3+})

Е. В. Вилейшикова^{1*}, П. А. Лойко¹, Г. Е. Рачковская²,
Г. Б. Захаревич², К. В. Юмашев¹

УДК 535.37:666.22

¹ Центр оптических материалов и технологий,

Белорусский национальный технический университет,

220013, Минск, просп. Независимости, 65/17, Беларусь; e-mail: vilejshikova@gmail.com

² Белорусский государственный технологический университет, Минск, Беларусь

(Поступила 8 сентября 2015)

Исследованы спектрально-люминесцентные свойства оксифторидных стекол системы $\text{SiO}_2\text{-PbO-PbF}_2\text{-CdF}_2$, активированных ионами Yb^{3+} , Eu^{3+} и Tb^{3+} . Для стекол, допированных Eu_2O_3 , время жизни ионов Eu^{3+} (τ^5D_0) = 1.73 мс. Для стекол, допированных Tb_2O_3 , время жизни ионов Tb^{3+} (τ^5D_4) = 2.25 мс. Для стекол, соактивированных ионами (Yb^{3+} , Eu^{3+}) и (Yb^{3+} , Tb^{3+}), при возбуждении на длине волны 960 нм в полосу поглощения ионов Yb^{3+} наблюдалась интенсивная красная и зеленая ир-конверсионная люминесценция, обусловленная кооперативным переносом энергии от пар $\text{Yb}^{3+}\text{-Yb}^{3+}$ к ионам Eu^{3+} и Tb^{3+} . При возбуждении в УФ области спектра на длине волны 355 нм зарегистрирована down-конверсионная люминесценция ионов Yb^{3+} в области ~ 1 мкм.

Ключевые слова: оксифторидные стекла, ир-конверсия, down-конверсия, ион европия, ион тербия.

Spectral and luminescent properties of the oxyfluoride glasses in the system $\text{SiO}_2\text{-PbO-PbF}_2\text{-CdF}_2$ doped with Yb^{3+} , Eu^{3+} , and Tb^{3+} ions are investigated. For the glasses doped with Eu_2O_3 , the lifetime of Eu^{3+} ions, τ^5D_0 is 1.73 ms. For the glasses doped with Tb_2O_3 , the lifetime of Tb^{3+} ions, τ^5D_4 is 2.25 ms. For the glasses codoped with (Yb^{3+} , Eu^{3+}) and (Yb^{3+} , Tb^{3+}) ions under 960 nm excitation to the absorption band of Yb^{3+} ions, intense red and green up-conversion luminescence is observed, respectively. This luminescence is attributed to the cooperative energy transfer from the $\text{Yb}^{3+}\text{-Yb}^{3+}$ ion pairs to the Eu^{3+} and Tb^{3+} ions. Under UV excitation at the wavelength of 355 nm, we detected the down-conversion luminescence of Yb^{3+} ions in the vicinity of ~ 1 μm .

Keywords: oxyfluoride glasses, up-conversion, down-conversion, europium ion, terbium ion.

Введение. Ир-конверсией называют сложный процесс образования антистоксовой люминесценции, который протекает в несколько этапов, в том числе поглощение люминесцирующей системой нескольких низкоэнергетических фотонов и последующее испускание одного фотона с большей энергией [1]. Наиболее эффективную ир-конверсию удастся наблюдать в конденсированных средах, содержащих в качестве донорно-акцепторных пар трехвалентные редкоземельные ионы (Yb^{3+} , RE^{3+}), где $\text{RE}^{3+} = \text{Er}^{3+}$, Ho^{3+} , Tm^{3+} [2—4] и др. Ионы иттербия являются сенсбилизаторами ир-конверсионной люминесценции редкоземельных ионов [5]. Такие материалы эффективно преобразуют оптическое излучение с длиной волны ~ 1 мкм в видимый свет, спектральный состав которого определяется люминесцентными свойствами ионов-акцепторов RE^{3+} .

SPECTRAL-LUMINESCENT PROPERTIES OF OXYFLUORIDE GLASSES CODOPED WITH (Yb^{3+} , Eu^{3+}) AND (Yb^{3+} , Tb^{3+}) IONS

E. V. Vilejshikova^{1*}, P. A. Loiko¹, G. E. Rachkovskaya², G. B. Zakharevich², and K. V. Yumashev¹
(¹ Center for Optical Materials and Technologies, Belarusian National Technical University, 65/17 Nezavisimosti Prosp., Minsk, 220013, Belarus; e-mail: vilejshikova@gmail.com; ² Belarusian State Technological University, Minsk, Belarus)

Люминофоры, содержащие ионы европия Eu^{3+} и тербия Tb^{3+} , характеризуются интенсивной красной и зеленой люминесценцией, обусловленной электронными переходами из их метастабильных состояний 5D_0 (для Eu^{3+}) и 5D_4 (для Tb^{3+}) в более низколежащие состояния 7F_J ($J = 0, \dots, 6$). Долгоживущие состояния 5D_0 (Eu^{3+}) и 5D_4 (Tb^{3+}) этих ионов изолированы относительно состояний 7F_J большим энергетическим зазором ($>12000 \text{ см}^{-1}$). По этой причине люминесценция Eu- и Tb-содержащих сред характеризуется высокой квантовой эффективностью, что обуславливает их широкое применение в качестве активаторов красных и зеленых люминофоров [6, 7], а также люминесцентных меток в химии и биологии [8]. Особенностью ионов Eu^{3+} и Tb^{3+} [9] как активаторов up-конверсионных материалов является отсутствие электронных состояний с энергиями, близкими к энергии единственного возбужденного состояния иона Yb^{3+} ($\sim 10000 \text{ см}^{-1}$). Это исключает возможность образования up-конверсионной люминесценции через последовательную сенсбилизацию, которая реализуется, например, в средах, активированных ионами Yb^{3+} , Er^{3+} [2]. Единственный возможный механизм процесса up-конверсии в таких материалах — кооперативный перенос энергии от двух возбужденных ионов Yb^{3+} к одному иону Eu^{3+} или Tb^{3+} [9].

Активация среды парами ионов (Yb^{3+} , Eu^{3+}) или (Yb^{3+} , Tb^{3+}) может приводить к кооперативному переносу энергии в обратном направлении: $\text{Eu}^{3+} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$ [9—12] и $\text{Tb}^{3+} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$ [13]. Процесс возбуждения люминесценции ионов Yb^{3+} за счет сенсбилизации ионами Eu^{3+} или Tb^{3+} называется кооперативной down-конверсией. Поскольку этот процесс сопровождается преобразованием высокоэнергетического фотона в несколько фотонов меньшей энергии, его также называют “квантовой резкой” (quantum cutting) [13—15]. Эффективность кооперативной up- и down-конверсии имеет тенденцию быстро убывать с увеличением межионного расстояния [16], поэтому для ее наблюдения желательна высокая локальная концентрация ионов-активаторов. Благодаря двунаправленности переноса энергии в средах, активированных ионами (Yb^{3+} , Eu^{3+}) и (Yb^{3+} , Tb^{3+}), люминофоры, активированные этими ионами, позволяют осуществлять преобразование спектра солнечного излучения, сдвигая его в область длин волн 500—1000 нм. Одно из возможных применений такого преобразования — увеличение эффективности кремниевых фотоэлементов [17, 18] за счет уменьшения влияния потерь, связанных с неполным поглощением низкоэнергетических фотонов ($\lambda > 1000 \text{ нм}$), и термализации высокоэнергетических фотоэлектронов ($\lambda < 500 \text{ нм}$).

Эффективность up- и down-конверсии определяется вероятностью переноса энергии донор→акцептор, а также квантовым выходом люминесценции иона-акцептора. Наиболее существенный вклад в тушение люминесценции иона-акцептора вносит колебательная релаксация энергии электронного возбуждения. Вероятность многофононного перехода экспоненциально зависит от числа фононов, генерируемых в элементарном процессе релаксации, поэтому достаточно мала в низкофононных средах [19]. Это делает привлекательным использование в качестве основы up- и down-конверсионных материалов фторидных матриц, максимальная частота фононов которых обычно 400—600 см^{-1} [20—22].

В настоящей работе исследованы спектрально-люминесцентные свойства оксифторидных стекол, соактивированных парами ионов (Yb^{3+} , Eu^{3+}) и (Yb^{3+} , Tb^{3+}).

Материалы и эксперимент. Стекла синтезированы в системе $40\text{SiO}_2\text{--}20\text{PbO--}30\text{PbF}_2\text{--}10\text{CdF}_2$ (мол.%) при температуре $900 \pm 50^\circ\text{C}$ в корундовых тиглях объемом 25 мл в электрической печи на воздухе в течение 0.5 ч. Готовая стекломасса выливалась на гладкую металлическую поверхность. Далее стекло подвергалось отжигу при температуре $\sim 300^\circ\text{C}$, после чего инерционно охлаждалось до комнатной температуры. Основная матрица стекла активирована оксидами европия Eu_2O_3 (1 мол.%) и тербия Tb_2O_3 (1 мол. %), а также фторидом иттербия YbF_3 в различной концентрации (1—4 мол.%). Используемая технология изготовления стекол позволяет получать низкофононные оксифторидные стеклянные матрицы для создания на их основе эффективных люминофоров [23, 24], в том числе наноструктурированных [25, 26]. Исследуемые образцы представляют собой прозрачные полированные пластинки толщиной 3 мм.

Спектры поглощения измерены на двухлучевом спектрофотометре Varian CARY-5000. Спектры люминесценции зарегистрированы с помощью компактного спектрометра SOLAR S100. Спектры скорректированы с учетом спектральной чувствительности CCD-матрицы спектрометра (Toshiba TCD1205D) и спектра пропускания оптического волокна (Z-light, low-OH Si multimode fiber). Up-конверсионная люминесценция возбуждалась излучением лазерного InGaAs-диода ($\sim 960 \text{ нм}$). В качестве источника возбуждения стоксовой люминесценции ионов Eu^{3+} и Tb^{3+} использовано излучение третьей гармоники YAG:Nd-лазера (LOTIS III LS-2137, $\sim 355 \text{ нм}$). Кинетические исследования люминесценции проведены путем регистрации ее сигнала с фотоприемника Hamamatsu C5460

скоростным цифровым осциллографом Tektronix TDS 3052B. При этом в качестве источника возбуждения люминесценции использованы импульсы (~18 нс) 3-й гармоники YAG:Nd-лазера.

Результаты и их обсуждение. На рис. 1 приведены спектры поглощения оксифторидных стекол, активированных ионами (Yb^{3+} , Eu^{3+}) и (Yb^{3+} , Tb^{3+}), в спектральном диапазоне, соответствующем поглощению ионов Eu^{3+} и Tb^{3+} . Ион Eu^{3+} обладает нормальной электронной конфигурацией с незаполненной $4f^6$ -оболочкой. Для нее характерна система электронных состояний, содержащая высоколежащие термы 7F_J и систему высокоэнергетических состояний, соответствующих термам 5D_J , 5H_J , 5G_J и 5L_J . Электронные состояния нормальной конфигурации Tb^{3+} $[\text{Xe}]4f^8$ по системе электронных термов идентичны состояниям конфигурации Eu^{3+} $[\text{Xe}]4f^6$ и обладают обращенной тонкой структурой (направлением изменения значения J). В спектре поглощения образца с ионами Eu^{3+} (рис. 1, а) в коротковолновой области наблюдается ряд полос, относящихся к переходам ионов Eu^{3+} из основного состояния 7F_0 и термически заселенного 7F_1 в состояния 5D_0 , 5D_1 , 5D_2 , 5D_3 и 5L_6 . Наиболее интенсивны среди них полосы поглощения с максимумами в областях ~400 нм (переход ${}^7F_{0,1} \rightarrow {}^5L_6$) и ~464 нм (${}^7F_{0,1} \rightarrow {}^5D_2$). Образец, активированный ионами Tb^{3+} , характеризуется относительно слабым поглощением в видимой области спектра (рис. 1, б). Наблюдаемая полоса с максимумом ~485 нм соответствует электронным переходам этого иона из основного состояния 7F_6 в метастабильное состояние 5D_4 . В ближней ИК области спектра для всех образцов наблюдается относительно сильное поглощение ионов Eu^{3+} и Tb^{3+} , обусловленное переходами между состояниями 7F_J .

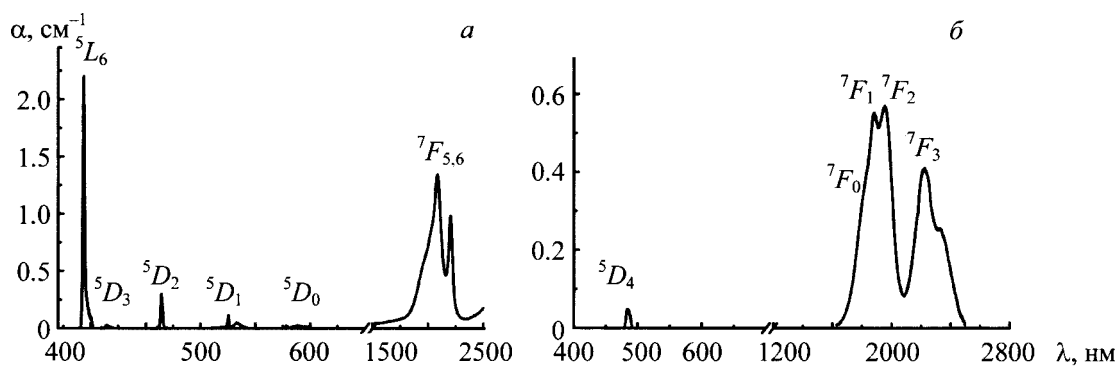


Рис. 1. Спектры поглощения ионов европия Eu^{3+} (а) и тербия Tb^{3+} (б) в исследуемых оксифторидных стеклах

Все исследуемые стекла, содержащие ионы Yb^{3+} , характеризуются сильным поглощением в области ~1 мкм, соответствующей электронным переходам этих ионов ${}^2F_{7/2} \rightarrow {}^2F_{5/2}$. Ионы Eu^{3+} и Tb^{3+} не поглощают в этой области спектра, поэтому сенсбилизация их люминесценции возбужденными ионами Yb^{3+} возможна только через кооперативные эффекты. В средах, содержащих ионы Yb^{3+} , можно наблюдать люминесценцию в синей области видимого спектра (~480 нм) при возбуждении на $\lambda_{\text{возб}} \approx 980$ нм, механизм которой заключается в образовании виртуального энергетического состояния кластера двух близко расположенных ионов $\text{Yb}^{3+}-\text{Yb}^{3+}$ с энергией $2E({}^2F_{5/2}) \sim 21000 \text{ см}^{-1}$. Такой кооперативный процесс возможен и является результатом кулоновских взаимодействий между ионами Yb^{3+} [27]. В средах, соактивированных ионами (Yb^{3+} , RE^{3+}), можно ожидать возбуждения up- и down-конверсионной люминесценции через перенос энергии с участием виртуального состояния кооперативно возбужденных ионов Yb^{3+} [5].

В стеклах с парами ионов (Yb^{3+} , Eu^{3+}) и (Yb^{3+} , Tb^{3+}) возможны кооперативные процессы, приводящие к up-конверсионной люминесценции ионов Eu^{3+} и Tb^{3+} , а также down-конверсионной люминесценции ионов Yb^{3+} . Механизм кооперативной up-конверсии состоит из нескольких этапов: сначала ионы Yb^{3+} резонансно возбуждаются в состояние с энергией $2E({}^2F_{5/2})$, после чего происходит перенос энергии к ионам Eu^{3+} или Tb^{3+} , безызлучательная релаксация в системе высоколежащих возбужденных состояний и излучательные переходы из метастабильных состояний этих ионов.

Во всех исследуемых стеклах, соактивированных ионами (Yb^{3+} , Eu^{3+}) и (Yb^{3+} , Tb^{3+}), наблюдается интенсивная антистоксова люминесценция ионов Eu^{3+} и Tb^{3+} при $\lambda_{\text{возб}} = 960$ нм, соответствующей полосе поглощения иона Yb^{3+} . На рис. 2, а, б приведены спектры люминесценции ионов Eu^{3+} и Tb^{3+}

в образцах с концентрацией Eu_2O_3 и Tb_2O_3 1 мол.% и концентрацией YbF_3 4 мол.%. В спектре образца с ионами Yb^{3+} , Eu^{3+} полосы с максимумами при $\sim 577, 589, 611, 650$ и 698 нм относятся к переходам иона $\text{Eu}^{3+} {}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$, $J=1, 2, 3, 4$ соответственно. Метастабильное состояние иона $\text{Eu}^{3+} {}^5D_0$, переходами из которого обусловлена наблюдаемая люминесценция, может заселяться за счет безызлучательной релаксации из состояний 5D_1 ($E \sim 19000\text{—}19100 \text{ см}^{-1}$) и 5D_2 ($\sim 21500\text{—}21600 \text{ см}^{-1}$), возбужденных сенсibilизатором ($\text{Yb}^{3+}\text{—Yb}^{3+}$, $20500\text{—}20900 \text{ см}^{-1}$). При этом различие энергий может компенсироваться за счет поглощения или возбуждения одного или нескольких фононов матрицы стекла.

Интенсивные полосы люминесценции $\sim 488, 543, 583, 619, 647, 670$ и 681 нм, наблюдаемые для стекол с ионами Yb^{3+} , Tb^{3+} , обусловлены электронными переходами иона $\text{Tb}^{3+} {}^5D_4 \rightarrow {}^7F_J$, $J=6, 5, 4, 3, 2, 1, 0$ соответственно. Заселение состояния 5D_4 иона Tb^{3+} , происходящее за счет процесса $2\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Tb}^{3+}$, объясняет интенсивную ур-конверсионную люминесценцию в этих стеклах. Поскольку она наблюдается в переходах непосредственно из этого состояния, разгорание ее несущественно. Это приводит к тому, что возбуждение ур-конверсионной люминесценции происходит с меньшими потерями энергии на разогрев матрицы за счет процессов релаксации, чем в образцах с ионами Yb^{3+} , Eu^{3+} .

Для кооперативной люминесценции необходима высокая локальная концентрация активных ионов Yb^{3+} [16]: ее наблюдение возможно только тогда, когда расстояние между соседними ионами не превышает ~ 0.5 нм. В данной работе исследуются стекла, в которых концентрации ионов Yb^{3+} достаточно малы ($\approx 1.15 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$). При равномерном распределении ионов в стеклянной матрице расстояние между соседними ионами ~ 2 нм, поэтому по интенсивности кооперативной люминесценции можно судить о степени кластеризации ионов Yb^{3+} в стекле. Оксифторидные стекла характеризуются неоднородной структурой по причине относительно слабой растворимости фтора в оксидной матрице [28]. Наличие в стекле микрообластей, обогащенных фторсодержащими группами [28, 29] фторидов и оксифторидов металлов, приводит к тому, что концентрация иттербия в этих областях, введенного в матрицу как YbF_3 , оказывается достаточной для возбуждения димера $\text{Yb}^{3+}\text{—Yb}^{3+}$ в виртуальное состояние с энергией $2E$ (${}^2F_{5/2}$).

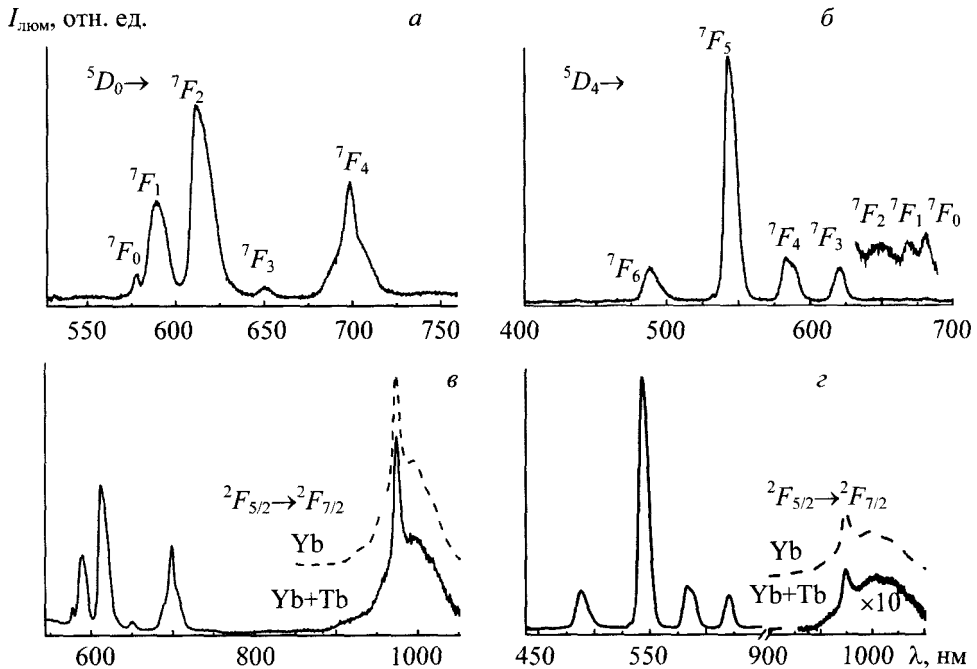


Рис. 2. Спектры ур-конверсионной люминесценции ($\lambda_{\text{возб}} = 980$ нм) оксифторидных стекол, активированных ионами (Eu^{3+} , Yb^{3+}) (а) и (Tb^{3+} , Yb^{3+}) (б), и спектры люминесценции ($\lambda_{\text{возб}} = 355$ нм) стекол с ионами (Eu^{3+} , Yb^{3+}) (в) и (Tb^{3+} , Yb^{3+}) (г); штриховая линия — спектр люминесценции ($\lambda_{\text{возб}} = 980$ нм) стекла, активированного ионами Yb^{3+}

При возбуждении стоксовой люминесценции на $\lambda_{\text{возб}} = 355$ нм (рис. 2, в, г) кроме люминесценции ионов Eu^{3+} и Tb^{3+} в спектрах также наблюдается люминесценция ионов Yb^{3+} ($\lambda \sim 1$ мкм). Последняя свидетельствует о протекании в системе еще одного кооперативного процесса, обратного up-конверсии, — процесса down-конверсии. При этом перенос от ионов Eu^{3+} в сторону ионов Yb^{3+} реализуется по различным механизмам. В процессе кооперативной down-конверсии участвуют три иона: пара ионов Yb^{3+} и ион Eu^{3+} или Tb^{3+} . Сначала ион Eu^{3+} или Tb^{3+} возбуждается в высокоэнергетическое состояние 5D_1 или 5D_2 (Eu^{3+}) или 5D_4 (Tb^{3+}), после чего через процесс переноса энергии $\text{Eu}^{3+} \rightarrow 2\text{Yb}^{3+}$ или $\text{Tb}^{3+} \rightarrow 2\text{Yb}^{3+}$ происходит возбуждение двух ионов Yb^{3+} в состояние ${}^2F_{5/2}$ с участием виртуального состояния с энергией $2E$ (${}^2F_{5/2}$) [9—14, 30]. В стекле с ионами (Yb^{3+} , Eu^{3+}) ИК люминесценция Yb^{3+} превосходит по интенсивности красную люминесценцию ионов Eu^{3+} , являющихся сенсibilizаторами при $\lambda_{\text{возб}} \sim 355$ нм. В образцах с ионами (Yb^{3+} , Tb^{3+}) люминесценция Yb^{3+} , в противоположность предыдущему случаю, относительно слабая по сравнению с зеленой люминесценцией ионов Tb^{3+} .

Для более детального исследования механизмов наблюдаемых процессов определены времена затухания люминесценции ионов Yb^{3+} , Eu^{3+} и Tb^{3+} в образцах с различной концентрацией Eu_2O_3 , Tb_2O_3 и YbF_3 . Время жизни состояния ${}^2F_{5/2}$ иона Yb^{3+} в оксифторидном стекле 0.992 мс. При соактивации стекла ионами (Eu^{3+} , Yb^{3+}) или (Tb^{3+} , Yb^{3+}) время жизни люминесценции Yb^{3+} сокращается относительно этого значения, что согласуется с представлениями о тушении люминесценции за счет процессов кооперативного переноса энергии. На рис. 3, а, б приведены кривые затухания наблюдаемой люминесценции ионов Yb^{3+} в образцах стекол, активированных 1 мол.% Eu_2O_3 или Tb_2O_3 и 4 мол.% YbF_3 , в сравнении с затуханием люминесценции ионов Yb^{3+} в образце, допированном только фторидом иттербия. Судя по наблюдаемой up-конверсии в этих образцах, основным механизмом тушения люминесценции Yb^{3+} в них являются процессы $2\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ или $2\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Tb}^{3+}$.

Кривые затухания видимой люминесценции ионов Eu^{3+} и Tb^{3+} при $\lambda_{\text{возб}} = 355$ нм приведены на рис. 3, в, г. Красная люминесценция ионов Eu^{3+} в стекле, активированном 1 мол.% Eu_2O_3 , соответствующая электронным переходам из долгоживущего состояния 5D_0 , характеризуется временем жизни 1.73 мс. Соактивация образца ионами Yb^{3+} , Eu^{3+} приводит к появлению дополнительного канала тушения люминесценции, связанного с down-конверсией, поскольку времена жизни люминесценции

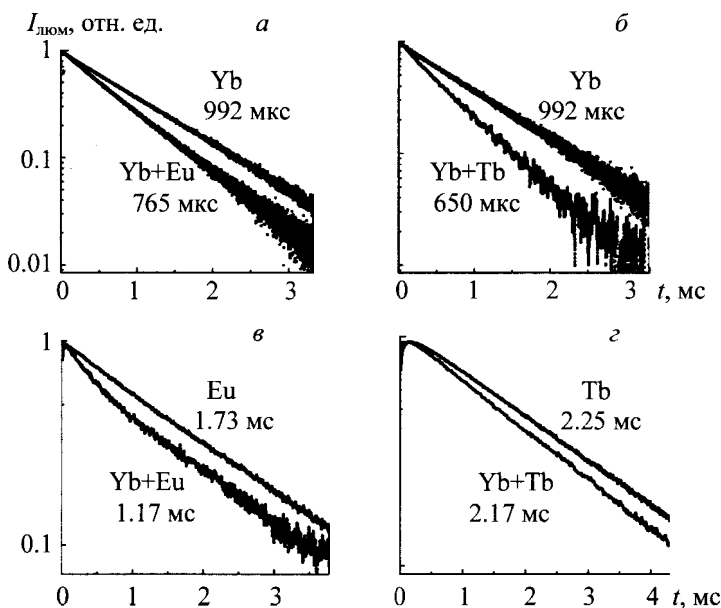


Рис. 3. Кривые затухания люминесценции ионов Yb^{3+} в оксифторидных стеклах: а — стекло, активированное ионами (Yb^{3+} , Eu^{3+}) и только ионами Yb^{3+} ; б — стекло, активированное ионами (Yb^{3+} , Tb^{3+}) и только ионами Yb^{3+} ($\lambda_{\text{возб}} = 980$ нм, $\lambda_{\text{люм}} = 1030$ нм), в — стекло, активированное ионами (Yb^{3+} , Eu^{3+}) и только ионами Eu^{3+} ($\lambda_{\text{возб}} = 355$ нм, $\lambda_{\text{люм}} = 610$ нм); г — стекло, активированное ионами (Yb^{3+} , Tb^{3+}) и только ионами Tb^{3+} ($\lambda_{\text{возб}} = 355$ нм, $\lambda_{\text{люм}} = 543$ нм)

сокращаются, а кривые затухания приобретают явно немоноэкспоненциальный характер (рис. 3, в). Тушение люминесценции европия из состояния 5D_0 осуществляется через сенсбилизацию люминесценции Yb^{3+} в результате переноса энергии $\text{Eu}^{3+} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$ [11, 12].

В случае стекла с ионами Tb^{3+} и Yb^{3+} down-конверсия также протекает по механизму кооперативного возбуждения с участием виртуального состояния пары ионов $\text{Yb}^{3+}-\text{Yb}^{3+}$ с энергией $2E$ (${}^2F_{5/2}$) и долгоживущего состояния 5D_4 иона Tb^{3+} . Время затухания люминесценции из метастабильного состояния 5D_4 иона Tb^{3+} уменьшается от 2.25 до 2.17 мс. В табл. 1 приведены результаты измерения времен затухания люминесценции активных ионов в исследуемых образцах. Времена затухания люминесценции в образцах с немоноэкспоненциальными кривыми ее затухания определены по быстрой компоненте в предположении ее ответственности за перенос энергии между активными ионами.

Т а б л и ц а 1. Времена затухания люминесценции стекол с ионами (Yb^{3+} , Eu^{3+}) и (Yb^{3+} , Tb^{3+})

Концентрация активаторов	Время, мс	Концентрация активаторов	Время, мс
$\lambda_{\text{возб}} = 980 \text{ нм}$, $\lambda_{\text{люм}} = 1030 \text{ нм}$		$\lambda_{\text{возб}} = 980 \text{ нм}$, $\lambda_{\text{люм}} = 1030 \text{ нм}$	
1YbF ₃	0.99	1YbF ₃	0.99
1Eu ₂ O ₃ -1YbF ₃	0.98	1Tb ₂ O ₃ -1YbF ₃	0.94
1Eu ₂ O ₃ -1.5YbF ₃	0.92	1Tb ₂ O ₃ -1.5YbF ₃	0.88
1Eu ₂ O ₃ -2YbF ₃	0.83	1Tb ₂ O ₃ -2YbF ₃	0.86
1Eu ₂ O ₃ -3YbF ₃	0.80	1Tb ₂ O ₃ -3YbF ₃	0.81
1Eu ₂ O ₃ -4YbF ₃	0.75	1Tb ₂ O ₃ -4YbF ₃	0.65
$\lambda_{\text{возб}} = 355 \text{ нм}$, $\lambda_{\text{люм}} = 610 \text{ нм}$		$\lambda_{\text{возб}} = 355 \text{ нм}$, $\lambda_{\text{люм}} = 543 \text{ нм}$	
1Eu ₂ O ₃	1.73	1Tb ₂ O ₃	2.25
1Eu ₂ O ₃ -1YbF ₃	1.48	1Tb ₂ O ₃ -1YbF ₃	2.24
1Eu ₂ O ₃ -1.5YbF ₃	1.31	1Tb ₂ O ₃ -1.5YbF ₃	2.22
1Eu ₂ O ₃ -2YbF ₃	1.29	1Tb ₂ O ₃ -2YbF ₃	2.21
1Eu ₂ O ₃ -3YbF ₃	1.25	1Tb ₂ O ₃ -3YbF ₃	2.20
1Eu ₂ O ₃ -4YbF ₃	1.12	1Tb ₂ O ₃ -4YbF ₃	2.17

На основе измеренных времен жизни ионов Yb^{3+} , Tb^{3+} и Eu^{3+} в возбужденном состоянии можно оценить эффективность переноса энергии между группами ионов в матрице (D — донор, A — акцептор), которая определяется отношением вероятности процесса переноса энергии к общей вероятности распада возбужденного состояния иона-донора D . Через времена жизни люминесценции ионов D и A эффективность процесса $D \rightarrow A$ определяется как $\eta_{ET} = 1 - (\tau_{D-A}/\tau_D)$, где τ_{D-A} — время затухания люминесценции иона D в образце, активированном ионами (D , A), τ_D — время жизни люминесценции образца, содержащего только ионы D . Следует отметить, что сокращение времени жизни ионов Yb^{3+} в стеклах, соактивированных ионами (Yb^{3+} , RE^{3+}), может происходить не только за счет переноса энергии $2\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{RE}^{3+}$ и последующих излучательных переходов из метастабильных состояний ионов RE^{3+} , но и за счет тушения люминесценции Yb^{3+} ионами RE^{3+} . Такое тушение может быть значительным по причине достаточно больших сил осцилляторов в переходах ${}^7F_{0,1} \rightarrow {}^7F_{5,6}$ (Eu^{3+}) и ${}^7F_6 \rightarrow {}^7F_{0,2}$ (Tb^{3+}). Учет различных физических механизмов в сокращении времени жизни Yb^{3+} в стеклах с редкоземельными ионами требует дальнейшего исследования.

Эффективности переноса энергии $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ и $\text{Eu}^{3+} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$ монотонно возрастают с увеличением концентрации YbF_3 в образце (рис. 4, а). Оба процесса в стекле с ионами Yb^{3+} , Eu^{3+} обладают достаточно высокой и сравнимой эффективностью. Поскольку эти процессы оказываются конкурирующими, возбуждение люминесценции в стекле с Yb^{3+} , Eu^{3+} сопровождается двунаправленным переносом энергии между ионами Yb^{3+} и Eu^{3+} . Следует отметить, что значение η_{ET} для down-конверсии также является верхней оценкой. Это связано с тем, что возбужденные состояния 5D_1 и 5D_2 иона Eu^{3+} характеризуются малыми временами жизни, поэтому кооперативный перенос энергии $\text{Eu}^{3+} \rightarrow 2\text{Yb}^{3+}$ имеет относительно низкую вероятность. Конкурирующим механизмом является перенос энергии от иона Eu^{3+} в метастабильном состоянии 5D_0 к одному иону Yb^{3+} и дополнительное возбуждение Eu^{3+} в переходе ${}^7F_{0,1} \rightarrow {}^7F_{5,6}$ [31, 32].

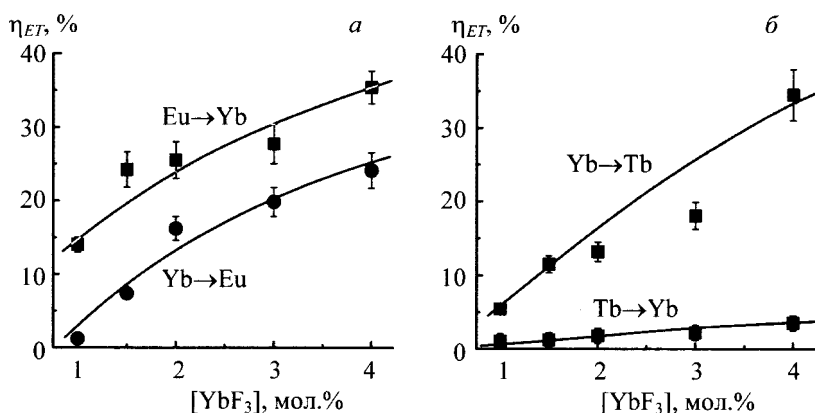


Рис. 4. Зависимость эффективности переноса энергии η_{ET} в оксифторидных стеклах с ионами (Yb^{3+} , Eu^{3+}) (а) и (Yb^{3+} , Tb^{3+}) (б) от концентрации YbF_3

Кооперативная up-конверсия в стекле с ионами Yb^{3+} , Tb^{3+} оказывается намного эффективнее процесса down-конверсии (рис. 4, б). Судя по росту эффективности процесса $\text{Tb}^{3+} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$ с увеличением концентрации фторида иттербия в образце, благоприятным условием для процесса кооперативной down-конверсии является большая концентрация ионов Yb^{3+} по отношению к ионам Tb^{3+} .

Заключение. Синтезированы оксифторидные стекла системы $\text{SiO}_2\text{-PbO-PbF}_2\text{-CdF}_2$, активированные ионами европия, тербия и иттербия путем их допирования YbF_3 (1—4 мол.%), Eu_2O_3 или Tb_2O_3 в концентрации 1 мол.%. Исследовано их оптическое поглощение, up- и down-конверсионная люминесценция и кинетические характеристики люминесценции. При возбуждении на длине волны 980 нм в образцах, активированных ионами (Yb^{3+} , Eu^{3+}) и (Yb^{3+} , Tb^{3+}), наблюдалась интенсивная up-конверсионная люминесценция красного и зеленого цветов. Времена жизни метастабильных состояний ионов Eu^{3+} (5D_0) и Tb^{3+} (5D_4) составили 1.73 и 2.25 мс. Максимальная эффективность переноса энергии, определенная по сокращению времен затухания люминесценции, для процесса $2\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ $\eta_{ET} = 23\%$, а для процесса $2\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Tb}^{3+}$ $\eta_{ET} = 34\%$. При возбуждении стоксовой люминесценции в УФ области спектра зарегистрирована люминесценция ионов иттербия вблизи ~ 1 мкм. Максимальная эффективность процесса $\text{Eu}^{3+} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$ достигает 34%. Благодаря возможности эффективного преобразования спектра излучения ближней ИК и УФ областей с минимальными потерями на возбуждение колебаний матрицы исследованные стекла могут быть перспективными полифункциональными люминофорами для увеличения эффективности солнечных батарей.

- [1] F. Auzel. Chem. Rev., **104**, N 1 (2004) 139—174
- [2] J. F. Suyver, J. Grimm, K. W. Krämer, H. U. Güdel. J. Lumin., **114**, N 1 (2005) 53—59
- [3] X. Zou, H. Toratani. J. Non-Cyst. Sol., **181**, N 1 (1995) 87—99
- [4] J. C. Boyer, L. A. Cuccia, J. A. Capobianco. Nano Lett., **7**, N 3 (2007) 847—852
- [5] F. Auzel. J. Lumin., **45**, N 1 (1990) 341—345
- [6] J. Dhanaraj, R. Jagannathan, T. R. N. Kutty, C. H. Lu. J. Phys. Chem. B, **105**, N 45 (2001) 11098—11105
- [7] R. P. Rao. J. Electrochem. Soc., **150**, N 8 (2003) H165—H171
- [8] K. Binnemans, C. Görller-Walrand. J. Rare Earths, **14**, N 3 (1996) 173—180
- [9] I. Hernández, N. Pathumakanthar, P. B. Wyatt, W. P. Gillin. Adv. Mater., **22**, N 47 (2010) 5356—5360
- [10] W. E. I. Xiantao, Z. H. A. O. Jiangbo, W. Zhang, L. I. Yong, Y. I. N. Min. J. Rare Earth, **28**, N 2 (2010) 166—170
- [11] N. Yamada, S. Shionoya, T. Kushida. J. Phys. Soc. Jpn, **32**, N 6 (1972) 1577—1586
- [12] X. Wang, C. S. Liu, T. Yu, X. Yan. Phys. Chem. Chem. Phys., **16**, N 26 (2014) 13440—13446
- [13] P. Vergeer, T. J. H. Vlugt, M. H. F. Kox, M. I. Den Hertog, J. P. J. M. Van der Eerden, A. Meijerink. Phys. Rev. B, **71**, N 1 (2005) 014119
- [14] R. T. Wegh, H. Donker, K. D. Oskam, A. Meijerink. Science, **283**, N 5402 (1999) 663—665

- [15] **B. M. van der Ende, L. Aarts, A. Meijerink.** *Adv. Mat.*, **21**, N 30 (2009) 3073—3077
- [16] **F. Auzel, D. Meichenin, F. Pellé, P. Goldner.** *Opt. Mater.*, **4**, N 1 (1994) 35—41
- [17] **G. F. Brown, J. Wu.** *Laser & Photon. Rev.*, **3**, N 4 (2009) 394—405
- [18] **B. S. Richards.** *Sol. Energy Mater. & Sol. Cells*, **90**, N 9 (2006) 1189—1207
- [19] **L. A. Riseberg, H. W. Moos.** *Phys. Rev.*, **174**, N 2 (1968) 429
- [20] **J. L. Adam.** *J. Non-Cryst. Sol.*, **287**, N 1 (2001) 401—404
- [21] **C. Li, J. Lin.** *J. Mater. Chem.*, **20**, N 33 (2010) 6831—6847
- [22] **J. Lucas, F. Smektala, J. L. Adam.** *J. Fluor. Chem.*, **114**, N 2 (2002) 113—118
- [23] **P. A. Loiko, G. E. Rachkovskaya, G. B. Zakharevich, A. A. Kornienko, E. B. Dunina, A. S. Yasukevich, K. V. Yumashev.** *J. Non-Cryst. Sol.*, **392-393** (2014) 39—44
- [24] **P. A. Loiko, G. E. Rachkovskaya, G. B. Zakharevich, K. V. Yumashev.** *Glass Ceram.*, **71**, N 1-2 (2014) 41—44
- [25] **P. A. Loiko, G. E. Rachkovskaya, G. B. Zakharevich, K. V. Yumashev.** *Opt. Spectr.*, **118**, N 2 (2015) 235—239
- [26] **G. E. Rachkovskaya, P. A. Loiko, N. A. Skoptsov, G. B. Zakharevich, K. V. Yumashev.** *Glass Ceram.*, **71**, N 7-8 (2014) 266—269
- [27] **D. L. Dexter.** *Phys. Rev.*, **126**, N 6 (1962) 1962—1967
- [28] **А. А. Киприанов, Н. Г. Карлухина.** *Физика и химия стекла*, **32**, № 1 (2006) 3—40
- [29] **E. M. Rabinovich.** *Phys. Chem. Glass.*, **24**, N 2 (1983) 54—56
- [30] **A. Meijerink, R. Wegh, P. Vergeer, T. Vlugt.** *Opt. Mater.*, **28**, N 6 (2006) 575—581
- [31] **Q. Luo, X. Qiao, X. Fan, H. Fu, J. Huang, Y. Zhang, B. Fan, X. Zhang.** *J. Am. Ceram. Soc.*, **95**, N 3 (2012) 1042—1047
- [32] **Y. Dwivedi, S. C. Zilio.** *Opt. Express*, **21**, N 4 (2013) 4717—4727