

УДК 535.37

**СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ ПРОЯВЛЕНИЯ ФОРМИРОВАНИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ФАЗЫ
В СВИНЦОВО-ГЕРМАНАТНЫХ ОКСИФТОРИДНЫХ СТЕКЛАХ, АКТИВИРОВАННЫХ
ИОНАМИ ИТТЕРБИЯ И ЭРБИЯ**

Ясюкевич А.С.¹, Кисель В.Э.¹, Шишко Т.А.¹, Трусова Е.Е.², Захаревич Г.Б.²

¹НИЦ ОМТ БНТУ

²Белорусский государственный технологический университет,

Минск, Республика Беларусь

Аннотация. Изучены спектры поглощения, люминесценции и комбинационного рассеяния свинцово-германатных оксифторидных стекол, активированных ионами иттербия и эрбия до и после вторичной термообработки. Обнаружена корреляция между изменениями в спектрах ап-конверсионной люминесценции ионов эрбия и комбинационного рассеяния в образцах стекол с высоким содержанием оксида эрбия и появлением пиков в рентгенограммах после отжига этих образцов, которые указывают на образование в них кристаллической фазы PbF₂.

Ключевые слова: свинцово-германатные оксифторидные стекла, ионы Er³⁺, Yb³⁺, стеклокерамика с PbF₂.

**SPECTROSCOPIC MANIFESTATIONS OF THE FORMATION OF THE CRYSTAL PHASE
IN LEAD-GERMANATE OXYFLUORIDE GLASSES ACTIVATED BY YTTERBIUM
AND ERBIUM IONS**

Yasukevich A.S.¹, Kisel V.E.¹, Shishko T.A.¹, Trusova E.E.², Zakharevich G.B.²

Center for Optical Materials and Technologies BNTU

Belarusian State Technological University

Minsk, Republic of Belarus

Abstract. The absorption, luminescence and Raman spectra of lead-germanate oxyfluoride glasses activated with ytterbium and erbium ions before and after secondary heat treatment were studied. A correlation was discovered between changes in the upconversion luminescence spectra of erbium ions and Raman scattering in glass samples with a high content of erbium oxide and the appearance of peaks in the X-ray diffraction patterns after annealing of these samples, which indicate the formation of a PbF₂ crystalline phase in them.

Key words: lead-germanate oxyfluoride glasses, spectroscopic properties of Er³⁺ and Yb³⁺ ions, glass ceramics.

*Адрес для переписки: Ясюкевич А.С., пр. Независимости, 65, г. Минск, 220113, Республика Беларусь
e-mail: anatol@bntu.by*

Оксифторидные стеклокерамические материалы, активированные ионами редкоземельных элементов представляют большой интерес для использования в оптоэлектронике, например, как датчики температуры, для разработки устройств отображения информации. Такие материалы обладают высоким значением квантового выхода люминесценции как в инфракрасной, так и в видимой областях спектра, что обусловлено низкими значениями фоонов фторидов. С другой стороны, стеклянная матрица обеспечивает высокую механическую и химическую стабильность таких стеклокерамических материалов [1].

В данной работе сообщается о результатах синтеза свинцово-германатных оксифторидных стекол, получения стеклокерамики на их основе, изучения спектральных характеристик, исследуемых материалов, и данных рентгенофазового анализа.

Стекла имели следующий состав – SiO₂-GeO₂-PbO-PbF₂-CdF₂-YbF₃-Er₂O₃. Синтез осуществлялся при 950 °С, с выдержкой при максимальной температуре в течение 30 мин. Отжиг стекол проводился в электрической муфельной печи при температуре 300 °С. Содержание YbF₃ было постоянным – 1,0 моль. %, а содержание Er₂O₃

варьировалось: 1,0 моль. %, 0,5 моль. %, 0,25 моль. %, 0,1 моль. % и 0,05 моль. %. Далее эти стекла подвергались вторичной термообработке в течение 5 часов при температуре 420 °С, близкой к температуре стеклования, для формирования в них кристаллической фазы. Результаты анализа характеристик полученных стеклокерамик будут представлены на примере образцов с максимальным содержанием Er₂O₃ – 1,0 моль. % (образец N1) и минимальным содержанием – 0,05 моль. % (образец N5).

На первом этапе были изучены характеристики вновь приготовленных стекол. Спектры поглощения и стационарной люминесценции, в том числе и ап-конверсионной (АПЛ), демонстрируют типичный набор бесструктурных спектральных линий, характерных для иттербий-эрбиевых стекол. Спектры комбинационного рассеяния (КР) и рентгенограммы полученных стекол также являются диффузными. На рисунках 1 и 2 в качестве примера приведены спектры КР синтезированных стекол и спектры АПЛ ионов эрбия.

После вторичной термообработки спектры КР и АПЛ для стекол с высоким содержанием оксида эрбия стали более структурированными, что

указывает на большую упорядоченность матрицы, рисунки 3 и 4.

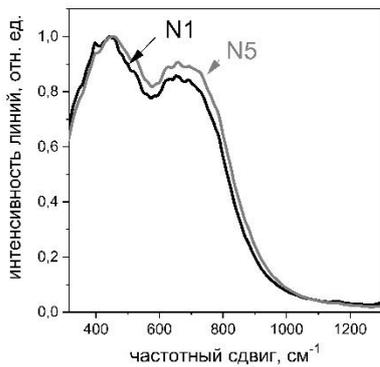


Рисунок 1 – Спектры КР образцов стекол N1 и N5

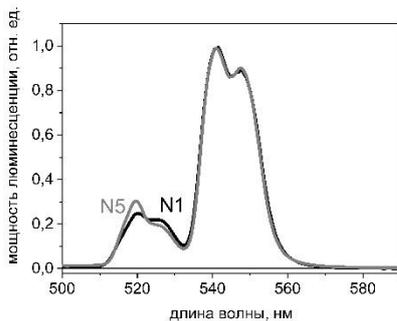


Рисунок 2 – Спектры АПЛ образцов стекол N1 и N5. Переходы ${}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ (≈ 520 нм) и ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ (≈ 545 нм)

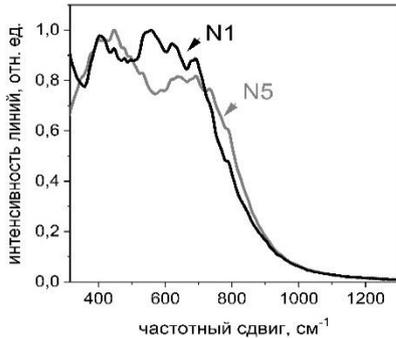


Рисунок 3 – Спектры КР образцов N1 и N5 после вторичной термообработки

Эти изменения в спектрах коррелируют с данными рентгенофазового анализа для этих образцов, рисунки 5 и 6, где для образца N1 обнаруживаются рефлексы, характерные для кристаллов β - PbF_2 [1].

Следует отметить, что спектры поглощения ионов иттербия и эрбия, а также спектры их люминесценции в инфракрасной области не претерпевают заметных изменений после вторичной термообработки стекол.

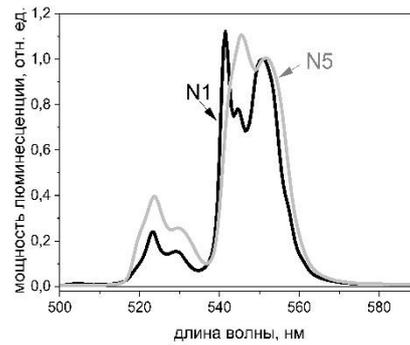


Рисунок 4 – Спектры АПЛ образцов N1 и N5 после вторичной термообработки. Переходы ${}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ (≈ 520 нм) и ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ (≈ 545 нм)

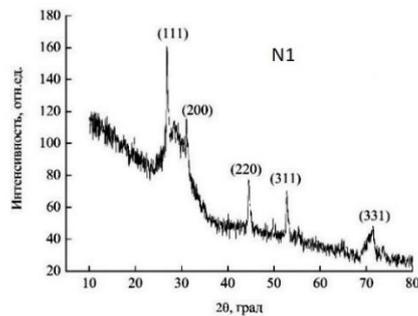


Рисунок 5 – Рентгенограмма для образца N1 после вторичной термообработки

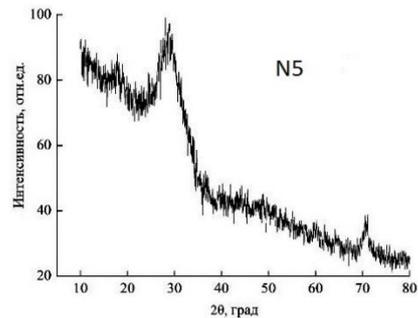


Рисунок 6 – Рентгенограмма для образца N5 после вторичной термообработки

Таким образом, установлены спектроскопические признаки, структуризация спектров КР и АПЛ, появления кристаллической фазы PbF_2 при вторичной термообработке свинцово-германатных оксифторидных стекол, активированных ионами иттербия и эрбия.

Литература

1. Ур-конверсионная люминесценция оксифторидной стеклокерамики с нанокристаллами $PbF_2:(Yb^{3+}, Eu^{3+}, RE^{3+})$ (RE = Tm, Ho или Er) / Е. Вилейшикова [и др.] // Журнал прикладной спектроскопии. – 2016. – Т. 83. – С. 678–685.