

На правах рукописи

Хосам Ахмед

Хосам Ахмед Сааид Авад Отман

**Люминесценция фосфатных стекол,
легированных Dy^{3+} и Eu^{3+}**

автореферат

**диссертации на соискание учёной степени
кандидата физико-математических наук**

Специальность 01.04.07 - физика конденсированного состояния

ТОМСК – 2011

Работа выполнена в Национальном исследовательском Томском политехническом университете на кафедре лазерной и световой техники Института физики высоких технологий

Научный руководитель:

доктор физико-математических наук, профессор,
заслуженный деятель науки РФ *Лисицын Виктор Михайлович*

Официальные оппоненты:

доктор физико-математических наук, профессор
Тюрин Юрий Иванович

кандидат физико-математических наук,
Шамирзаев Тимур Сезгирович

Ведущая организация:

Институт геохимии им. А.П. Виноградова
СО РАН, г. Иркутск

Защита состоится 01 июля 2011 г. в 15 часов на заседании Совета по защите докторских и кандидатских диссертаций Д212.269.02 при ГОУ ВПО Национальном исследовательском Томском политехническом университете по адресу: 634050, г. Томск, ул. Усова, 7.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Национального исследовательского Томского политехнического университета.

Автореферат разослан «30» мая 2011 г.

Ученый секретарь Совета по защите
докторских и кандидатских диссертаций
доктор физико-математических наук



М.В. Коровкин

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность. Широкий спектр практического использования стекол, легированных ионами редкоземельных элементов (РЗИ) в оптико-электронных приборах (лазеры, в том числе оптоволоконные, оптические усилители, дисплеи, светодиоды) определяет большой интерес к исследованию их оптических свойств. Как материал для оптических конструктивных элементов стекла имеют очевидные существенные преимущества перед кристаллами.

Фосфатные стекла находят применение в мощных и сверхмощных лазерах и лазерах, работающих в режиме периодически повторяющихся импульсов в силу своих хороших термооптических и генерационных свойств [1]. Эффективная передача энергии в фосфатных стеклах между РЗИ позволяет создавать высокоэффективные излучающие системы. Изменяя состав стекла, концентрации активаторов и сенсibilизаторов можно получать материалы с заданными физико-химическими и спектрально-люминесцентными характеристиками. В настоящее время ведутся исследования фосфатных стекол с различными модификаторами (фторфосфатных, алюмофосфатных, ниобийфосфатных, борфосфатных и др.), легированных РЗИ для получения оптимальных характеристик. Круг применяемых для легирования РЗИ, имеющих высокую эффективность излучения, довольно широк (Nd^{3+} , Er^{3+} , Ho^{3+} , Dy^{3+}) и работы по поиску новых комбинаций РЗИ и условий для получения генерации ведутся очень активно.

Известно, что исключительную роль в процессах, определяющих в итоге излучательные характеристики материалов, легированных РЗИ, играет безызлучательный перенос энергии электронного возбуждения (БПВ). Именно эффективностью этого процесса определяются оптические генерационные возможности материала. Эффективность процесса безызлучательной передачи энергии определяется типами активатора, сенсibilизатора, составом и структурой матрицы.

Исследованию этого процесса посвящено множество работ [2, 3], однако многообразие механизмов БПВ, их сосуществование и конкуренция, усложненное нерегулярностью распределения доноров и акцепторов в стекле, затрудняют интерпретацию экспериментальных данных и, соответственно, решение практических задач по использованию этих механизмов. Для установления закономерностей и механизмов передачи энергии наиболее перспективными являются методы исследования кинетических характеристик процессов, определяющихся передачей энергии. Очевидно, что использование для исследований современной техники импульсной спектromетрии с высоким временным разрешением при возбуждении импульсными потоками высокоэнергетических электронов и лазерного излучения и исследование

кинетических характеристик затухания люминесценции в широком временном и температурном интервалах, может обеспечить установление основных закономерностей и выявление возможных механизмов передачи энергии электронного возбуждения в стеклах, легированных РЗИ.

Цели и задачи исследования. Целью настоящей работы является установление закономерностей в проявлении спектрально-кинетических свойств люминесценции фосфатных стекол различного состава, легированных редкоземельными ионами Dy^{3+} и/или Eu^{3+} в различной концентрации

Для достижения цели решались следующие задачи:

1. выбор состава и подготовка серий образцов фосфатных стекол, легированных РЗИ в различной концентрации; образцов переменного состава матрицы с фиксированной концентрацией РЗИ; образцов легированных двумя типами РЗИ;
2. исследование структуры образцов фосфатных стекол, их оптических и физико-химических свойств;
3. исследование спектров возбуждения и люминесценции в стационарных условиях;
4. исследование спектрально-кинетических характеристик люминесценции фосфатных стекол при импульсном фото-возбуждении;
5. исследование спектрально-кинетических характеристик люминесценции фосфатных стекол при импульсном электронном возбуждении;
6. исследование кинетических характеристик затухания люминесценции при изменении плотности возбуждения и температуры.

Защищаемые положения

1. В стеклах состава 50 мол% P_2O_5 -30 мол% Li_2O -20 мол% ZnO , легированных ионами Dy^{3+} или Eu^{3+} , увеличение концентрации Dy^{3+} от 0,5 до 5 вес% приводит к росту эффективности процесса кросс-релаксации и к уменьшению времени затухания люминесценции, обусловленной f-f переходами; увеличение концентрации Eu^{3+} от 0,5 до 3 вес% не приводит к изменению кинетики релаксации возбужденного уровня 5D_0 , что свидетельствует об отсутствии взаимодействия между ионами Eu^{3+} .
2. В стеклах состава 50 мол% P_2O_5 -(50-х) мол% Li_2O -х мол% ZnO (х=10, 20, 30, 40, 50) легированных ионами 5 вес% Dy^{3+} , с увеличением композиционного фактора х происходит уменьшение интенсивности и времени затухания свечения Dy^{3+} , что связано с наличием канала безызлучательной передачи энергии между матрицей и РЗИ, эффективность этого канала увеличивается с увеличением

количества немостикового кислорода в структуре стекла и укорачиванием анионных цепочек с изменением соотношения $\text{Li}_2\text{O}/\text{ZnO}$.

3. В стеклах состава 50 мол% P_2O_5 -(50-х) мол% Li_2O -х мол% ZnO (х=10, 20, 30, 40, 50) легированных ионами 5 вес% Eu^{3+} с увеличением композиционного фактора х наблюдается изменение соотношения электро- и магнитодипольного переходов $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (614 нм) и $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ (592 нм), увеличение эффективности перехода $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$, что связано с понижением симметрии окружения Eu^{3+} вследствие формирования более открытой структуры стекла при изменении соотношения $\text{Li}_2\text{O}/\text{ZnO}$.

4. В результате содопирования фосфатного стекла Dy^{3+} и Eu^{3+} формируются каналы передачи энергии от матрицы к редкоземельным ионам, и от иона европия к иону диспрозия, что приводит, во-первых, к увеличению интенсивности свечения диспрозия в полосах 481 и 573 нм, во-вторых, к уменьшению времени затухания свечения европия в полосах 592 и 614 нм.

5. Возбуждение фосфатного стекла, легированного Dy^{3+} и/или Eu^{3+} импульсным сильноточным электронным пучком наносекундной длительности приводит к сокращению времени релаксации возбужденных излучательных уровней РЗИ по сравнению с фотовозбуждением, что связано с увеличением эффективности ион-колебательного переноса возбуждения к собственной матрице стекла.

Достоверность результатов. Достоверность полученных результатов обеспечивалась использованием для исследований калиброванного оборудования, хорошо апробированных методик; результаты хорошо воспроизводятся и не противоречат теоретическим представлениям.

Научная новизна. Впервые проведены комплексные исследования фосфатных стекол переменного состава, легированных диспрозием и европием в различной концентрации методом импульсной спектрометрии с наносекундным временным разрешением при возбуждении электронным пучком. Установлены факторы, влияющие на кинетику релаксации возбужденного состояния ионов РЗИ диспрозия и европия в матрице фосфатного стекла при различных условиях возбуждения, оценен параметр безызлучательной передачи энергии. Впервые исследована зависимость кинетики затухания люминесценции ионов Dy^{3+} и Eu^{3+} от плотности возбуждения. Доказано, что полоса излучения Eu^{3+} с максимумом на 614 нм состоит из двух компонентов (614 и 623 нм).

Практическая значимость. Полученные в работе закономерности по влиянию концентрации РЗИ, состава стекла, содопирования $\text{Eu}^{3+}/\text{Dy}^{3+}$ дают основу для обоснованного выбора оптимальных составов фосфатных стекол для конкретных применений. Результаты исследования влияния на кинетические характеристики

свечения фосфатных стекол, легированных Dy^{3+} и Eu^{3+} условий возбуждения, эффективности различных механизмов безызлучательной релаксации будут полезны при разработке активных сред для лазеров и других излучающих материалов.

Апробация работы. Представленные в диссертации результаты докладывались и обсуждались на 14-й Международной конференции по радиационной физике и химии неорганических материалов (2009, Астана); XV и XVI Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых «Современные техника и технологии» (2009, 2010, Томск); XII Международной школе-семинаре по люминесценции и лазерной физике (2010, Иркутск); VII Международной научной конференции «Радиационно-термические эффекты и процессы в неорганических материалах» (2010, Томск).

Публикации. Основные результаты работы опубликованы в 3-х статьях российских периодических изданий, 4-х сборниках трудов и тезисов конференций.

Личный вклад соискателя. Автором подобран состав образцов фосфатных стекол, подготовлены образцы, выполнены экспериментальные исследования физико-химических свойств образцов, оптических свойств, свойств люминесценции при стационарных и импульсных условиях возбуждения, проведена обработка результатов измерений, анализ и интерпретация полученных данных.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, пяти глав и заключения; изложена на 133 страницах машинописного текста, включает 83 рисунка, 9 таблиц, список цитируемой литературы из 139 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы диссертационной работы, сформулированы цели и задачи исследований, защищаемые положения. Описана практическая значимость и научная новизна полученных результатов, обозначен личный вклад автора, приведена структура диссертации.

Первая глава посвящена спектроскопии фосфатных стекол с примесью редкоземельных ионов, описана структура фосфатных стекол, их физико-химические свойства, обозначены основные достоинства при их использовании в качестве активных сред лазеров. Рассмотрены спектроскопические свойства ионов Dy^{3+} и Eu^{3+} в различных средах, показана перспективность использования Dy^{3+} и Eu^{3+} в качестве ионов-активаторов при разработке оптически-активных сред для источников белого света, дисплеев. Рассмотрены основы теоретического

описания процессов безызлучательного переноса энергии возбуждения (БПВ), играющих исключительную роль в люминесценции материалов, содержащих РЗИ и определяющих излучательные свойства этих материалов. Сделан вывод о том, что использование методик с высоким временным разрешением для исследования и новых условий возбуждения позволят расширить понимание механизмов безызлучательной передачи энергии в стеклах, легированных РЗИ и найти пути управления ими.

Во второй главе описана технология изготовления образцов фосфатного стекла; приведено описание состава серий исследуемых в работе образцов фосфатного стекла с фиксированной концентрацией РЗИ и с изменением содержания катионов-модификаторов (композиционный фактор $x=0; 10; 20; 30; 40; 50$):

Серия **a**: 50 мол% P_2O_5 -(50- x) мол% Li_2O - x мол% ZnO :5вес%Dy₂O₃

Серия **b**: 50 мол% P_2O_5 -(50- x) мол% Li_2O - x мол% ZnO :5вес%Eu₂O₃

Серия **c**: 50 мол% P_2O_5 -(50- x) мол% Li_2O - x мол% ZnO :3вес%Dy₂O₃, 1вес%Eu₂O₃ и серий с неизменным составом матрицы и изменением концентрации РЗИ:

Серия **D**: 50 мол% P_2O_5 -30 мол% Li_2O - 20 мол% ZnO : x Dy₂O₃ ($x = 0.5, 1, 2, 2.5, 3, 4, 5$ вес%)

Серия **E**: 50 мол% P_2O_5 -30 мол% Li_2O - 20 мол% ZnO : x Eu₂O₃ ($x = 0.5, 1, 2, 2.5, 3$ вес%)

Серия **DE**: 50 мол% P_2O_5 -30 мол% Li_2O - 20 мол% ZnO : x вес% Dy₂O₃, 1 вес% Eu₂O₃, ($x = 0.5, 1, 3$).

Также в этой главе описано используемое в исследованиях оборудование: дифрактометр Shimadzu XRD-7000, спектрометры PerkinElmer 467IR (для дальней ИК-области), спектрофотометр Jasco V-570 UV/VIS/NIR (для видимой и ближней ИК-области), Jasco FP-777 (для исследования спектров возбуждения и стационарной фотолюминесценции). Фотолюминесценция при импульсных измерения образцов с диспрозием возбуждалась излучением азотного лазера ЛГИ-21 (337 нм, $\tau_{1/2}=5$ нс), образцов с европием – импульсной ксеноновой лампой со светофильтром ($\tau=150$ мкс). Детально описана методика импульсной оптической спектроскопии с временным разрешением. Технические характеристики используемого импульсного спектрометра, созданного на базе малогабаритного высокопоточного ускорителя электронов: спектральная область измерений – 200÷1200 нм; временное разрешение – 7 нс; температурный диапазон измерений – 12,5÷700 К; длительность на полувисоте импульса тока электронов – 2-10 нс; плотность тока пучка электронов – 0,1÷1000 А/см²; максимальная энергия электронов – 400 кэВ, средняя – 200 кэВ. Приведены спектры рентгеновской дифракции выборочных образцов, показывающие, что воздействие серий

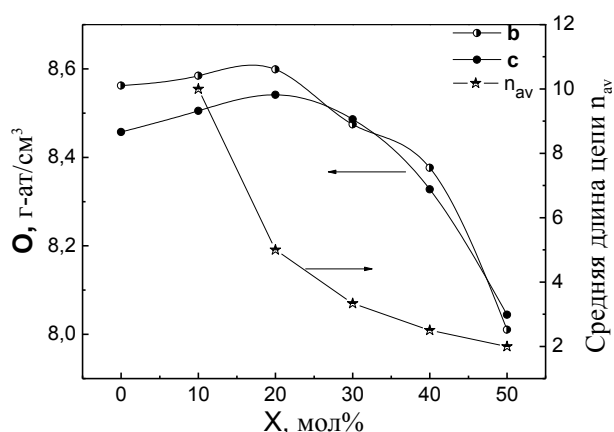


Рис.1. Зависимость плотности упаковки кислорода и средней длины анионных цепей в фосфатном стекле от композиционного фактора X

пики поглощения. Показано, что введение в состав стекла ионов редкоземельных элементов в концентрации (C) до 5 вес% Dy^{3+} и до 3 вес% Eu^{3+} в целом не меняет структуру стекла, интенсивность полос поглощения ионов РЗИ с ростом концентрации увеличивается. Увеличение композиционного фактора x приводит к увеличению количества немостикового кислорода (увеличивается интенсивность пика поглощения 1100 см^{-1}), к уменьшению средней длины цепочки анионов в структуре стекла, при этом увеличивается молекулярный объем и уменьшается плотность упаковки ионов кислорода (рис.1).

Было обнаружено, что под действием электронного пучка наносекундной длительности образцы фосфатных стекол окрашиваются. В спектрах добавочного поглощения облученных образцов в области 200-900 нм обнаружены широкие полосы поглощения на 370 и 540 нм, за которые, возможно ответственны фосфорно-кислородные дырочные центры, идентифицированные по спектрам ЭПР в [4] в образцах после рентгеновского облучения.

В четвертой главе описаны результаты исследования стационарной

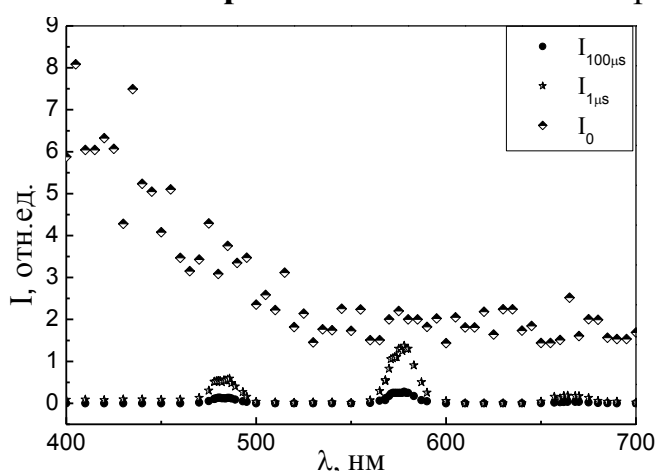


Рис.2. Спектр ИКЛ фосфатного стекла с Dy^{3+} (серия D); измеренные в начальный момент времени, через 1 мкс, 100 мкс после возбуждения

электронных импульсов (более 100) не приводит к нарушению аморфной структуры стекла.

Третья глава посвящена исследованию оптических свойств образцов. Приведены спектры ИК-поглощения всех серий образцов в области $400\text{-}4000\text{ см}^{-1}$, где проявляются только собственные колебания матрицы стекла, и в области 300-2500 нм, где наблюдаются полосы поглощения ионов Dy^{3+} и Eu^{3+} . Расшифрованы основные

фотолюминесценции (ФЛ), импульсной фотолюминесценции (ИФЛ), импульсной катодолуминесценции (ИКЛ) образцов с постоянным составом матрицы стекла при изменении концентрации Dy^{3+} (серия D), Eu^{3+} (серия E), и изменении содержания Dy^{3+} в стеклах с фиксированным вес% Eu^{3+} (серия DE).

Спектр ИКЛ образцов с Dy^{3+} (рис.2) в начальный момент времени после возбуждения слабо

структурирован, в области коротких длин волн наблюдается увеличение интенсивности I. Это свечение коротковременное (~ 20 нс), и связано, по-видимому, с собственными короткоживущими дефектами матрицы. В спектрах через 1 и 100 мкс регистрируются полосы на 481, 573 нм и слабое свечение 663 нм, соответствующие переходам с возбужденного уровня ${}^4F_{9/2}$ на ${}^6H_{15/2}$, ${}^6H_{13/2}$, ${}^6H_{11/2}$ соответственно. В спектрах ИФЛ проявляются полосы свечения диспрозия с идентичными спектральными характеристиками. В спектре ФЛ доминирующими являются полосы с максимумом 481 и 573 нм с соотношением $I_{481}/I_{573} \sim 1$. Интенсивность ФЛ в этих полосах растет при увеличении концентрации Dy^{3+} до 4 вес%, затем наблюдается спад.

Исследования кинетики затухания свечения в областях 481 и 573 нм показали, что затухание ИФЛ происходит по закону, близкому к экспоненциальному, в кинетике затухания ИКЛ можно выделить коротко-длинновременную стадии. Установлено, что время затухания ИФЛ и ИКЛ уменьшается с увеличением содержания диспрозия в стекле (рис.3), причем ИКЛ затухает быстрее ($\tau_{ИФЛ}$ и $\tau_{ИКЛ}$ для образца с 0,5 вес% Dy^{3+} составляет ~ 1000 мкс и ~ 450 мкс соответственно).

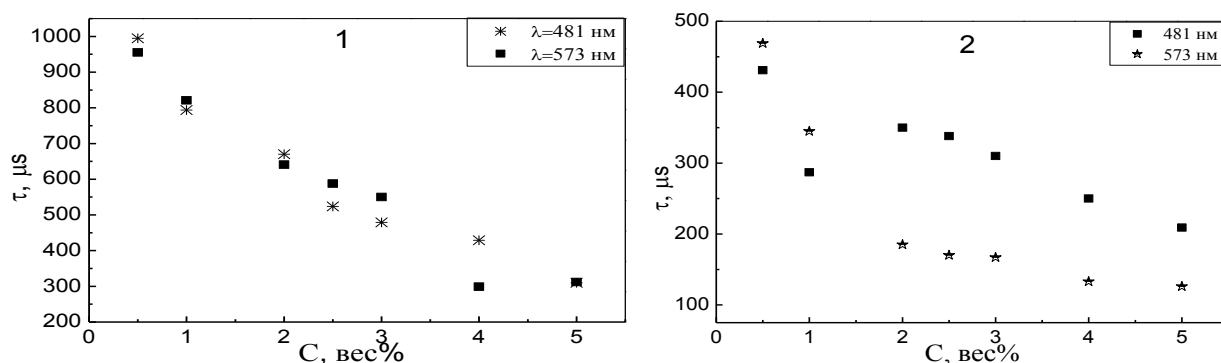


Рис.3. Зависимость времени затухания ИФЛ (1) и ИКЛ (2) от содержания ионов Dy^{3+} в фосфатном стекле (серия D)

Необходимо отметить, что времена затухания ИФЛ в полосах 481 и 573 нм очень близки, тогда как τ ИКЛ в этих полосах в условиях эксперимента уверенно различимы (более выражены различия при $C > 2$ вес% Dy^{3+}). При увеличении плотности электронного пучка наблюдается увеличение интенсивности свечения в этих полосах по закону близкому к линейному и уменьшение времени затухания (длинновременная стадия). Время затухания меняется с большой скоростью при увеличении плотности возбуждения от 6 до 60 мДж/см², и далее изменяется слабо. На рис.4 приведены характеристики для полосы 573 нм; для свечения в области 481 нм наблюдаются аналогичные закономерности. С изменением температуры в диапазоне от 15 до 300 К кинетические кривые затухания практически не меняются для исследованных полос люминесценции.

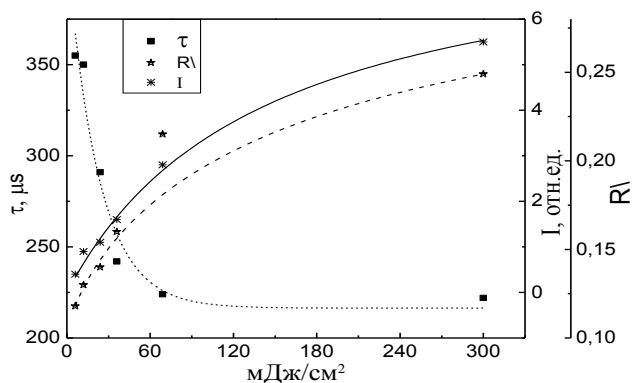


Рис.4. Зависимость интенсивности, времени затухания ИКЛ образцов фосфатного стекла с 1 вес% Dy^{3+} от плотности возбуждения; соотношение светосумм R коротко- и длинновременного компонент в кинетике затухания в полосе 573 нм

Анализ кинетики затухания ИКЛ фосфатных стекол, содержащих Dy^{3+} с привлечением модели Inokuti и Hiraуama (модель I-H) показал хорошее соответствие с экспериментальными данными (достоверность аппроксимации 0,994). На рис.5 показан пример описания кинетики ИКЛ зависимостью:

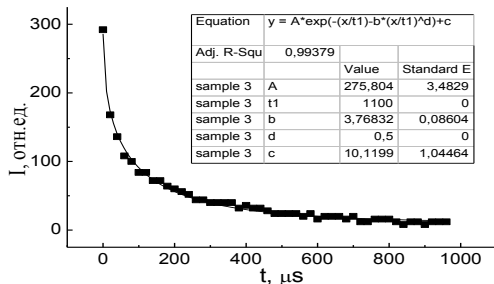


Рис. 5. Кинетика затухания ИКЛ в полосе 573 нм для образца с 1 вес% Dy^{3+} (маркеры – эксперимент, линия – аппроксимация по I-H модели)

Степень неэкспоненциальности кинетики затухания ИКЛ в полосах 481 и 573 нм увеличивается с ростом плотности возбуждения, при этом вклад коротковременной компоненты увеличивается. На рис. 4 приведено соотношение светосумм коротко- и длинновременной компонент в полосе 573 нм. Светосумма оценивалась при разложении кинетики затухания на две составляющих $I(t) = I_{01} \cdot \exp(-t/\tau_k) + I_{02} \cdot \exp(-t/\tau_d)$ как произведение I_0 на τ для каждой компоненты.

$$I(t) = I_0 \exp \left\{ -\frac{t}{\tau_0} - Q \left(-\frac{t}{\tau_0} \right)^{3/S} \right\} \quad (1)$$

где I_0 – начальная интенсивность, τ_0 – «собственное» время затухания (в отсутствие БПВ), Q – параметр передачи энергии, $S=6, 8, 10$ для диполь-дипольного, диполь-квадрупольного, квадратуполь-квадрупольного взаимодействий соответственно. τ_0 принималось равным 1300 мкс,

$S=6$. Q определяет вероятность взаимодействия между донором и акцептором, зависит от расстояния между взаимодействующими ионами: $Q = 4\pi/3 \Gamma(1-3/S) N_0 R_0$, где Γ – гамма-функция; N_0 – концентрация ионов-активаторов; R_0 –

критическое расстояние между донором и акцептором при котором вероятность излучательной и бузызлучательной релаксации донора равны.

Результаты показывают, что, во-первых, параметр Q увеличивается с ростом концентрации Dy^{3+} , во-вторых, значения Q при электронном возбуждении значительно больше (рис. 6). Мы полагаем, что зависимость кинетики затухания свечения

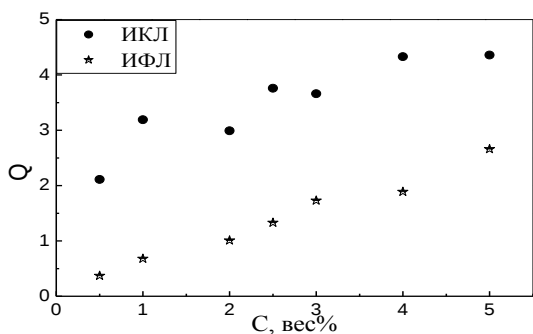


Рис.6. Зависимость параметра передачи энергии Q от содержания диспрозия в фосфатном стекле при импульсном фотовозбуждении и при воздействии электронным пучком (серия D)

фосфатного стекла, легированного диспрозием от концентрации иона-активатора обусловлена процессом кросс-релаксации. Небольшой энергетический зазор между возбужденным излучательным уровнем ${}^4F_{9/2}$ и ближайшим ${}^6F_{3/2}$ определяет высокую вероятность безызлучательного перехода (в том числе и передачу его невозбужденному иону Dy^{3+}) и релаксацию возбуждения по низкоэнергетическим состояниям. Уменьшение времени затухания ИКЛ в полосах 481 и 573 нм в сравнении с ИФЛ может быть связано с более активным участием матрицы в процессе переноса энергии при электронном, неселективном возбуждении. При этом увеличивается эффективность ион-колебательного взаимодействия, характерного для стекол переноса возбуждения на колебания стеклообразующих молекулярных групп $(PO_4)^{3-}$, и групп гидроксила $(OH)^-$.

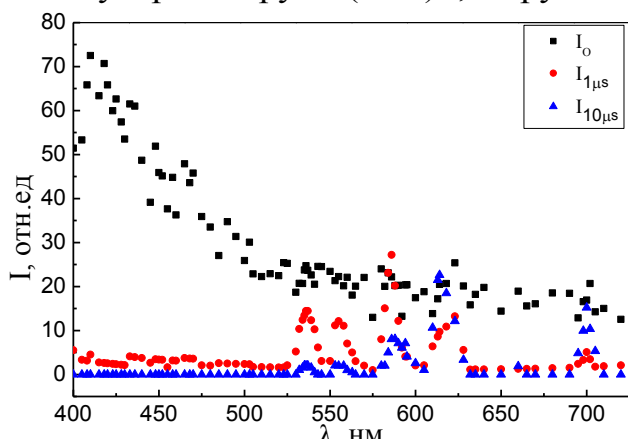


Рис.7. Спектры ИКЛ фосфатного стекла с Eu^{3+} (серия Е); измеренные в начальный момент времени, через 1 мкс, 10 мкс после возбуждения

Спектр ИКЛ образцов с Eu^{3+} (рис.7) в начальный момент времени после возбуждения также слабо структурирован, качественно подобен спектру ИКЛ образцов с Dy^{3+} , измеренному при таких же условиях; время затухания ~ 20 нс. Через 1 и 10 мкс после импульса возбуждения в спектре регистрируются полосы, соответствующие излучательным переходам в ионе Eu^{3+} 536 нм (${}^5D_1 \rightarrow {}^7F_1$), 554 нм (${}^5D_1 \rightarrow {}^7F_3$), 592 нм (${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$), 614 нм (${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$), 700 нм (${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$). В спектре ФЛ проявляются только две полосы: 592 и 614 нм. Интенсивность ФЛ возрастает при увеличении содержания Eu^{3+} и меняется соотношение I_{614}/I_{592} от 1,3 до 1,6. Переход ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ в ионе европия является электро-дипольным, чувствительным к симметрии окружения, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ магнито-дипольным, не зависящим от окружения. I_{614}/I_{592} (EMIR) является мерой локальной симметрии окружения иона и его увеличение свидетельствует о понижении симметрии [5]. В образцах серии Е наблюдается незначительное изменение симметрии при увеличении содержания европия.

Обнаружено что форма полосы ИКЛ в области 614 нм со временем после импульса меняется (рис. 7), наблюдается смещение максимума: в спектре, измеренном через 1 мс $\lambda_{max}=623$ нм. Для спектра ФЛ образцов с европием, характерна несколько искаженная форма полосы на 614 нм с характерным «плечом» на длинноволновом краю. Эта особенность не обсуждалась в литературе по спектроскопии стекол с примесью европия. Наблюдение динамики спектра со временем позволило нам предположить, что полоса в области 614 нм имеет сложный спектральный состав. Исследования спектра при различных

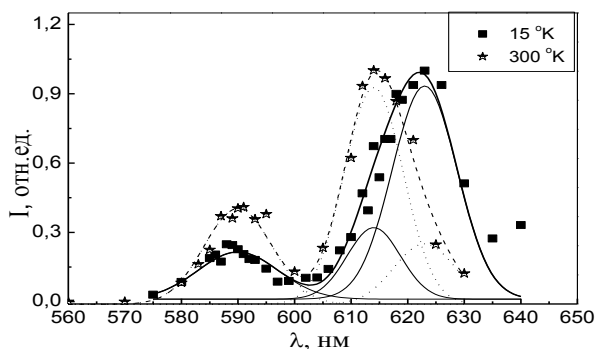


Рис. 8. Спектры ИКЛ образцов фосфатного стекла примесью Eu^{3+} при различных температурах, измеренные через 5 мкс после импульса возбуждения

температурах послужили дополнительным аргументом в пользу этого. На рис. 8 показано, что эта полоса содержит две элементарные составляющие с λ_{max} на 614 и 623 нм, интенсивность которых при уменьшении температуры меняется (увеличивается I_{623}). Мы полагаем, сложная структура данной полосы обусловлена смешиванием $4f^6$ уровней ($^5\text{D}_0$ и/или $^7\text{F}_0$) в результате возмущения четным компонентом кристаллического поля (J-mixing эффект [4]). Возможно, происходит смешивание уровней $^7\text{F}_2$ и $^7\text{F}_0$.

Для образцов фосфатных стекол с Eu^{3+} также исследовались кинетические характеристики ИФЛ (при возбуждении светом импульсной ксеноновой лампы) и ИКЛ. Установлено, что время затухания ФЛ слабо зависит от содержания Eu^{3+} и составляет $\sim 2,95$ мс в полосе 592 и $\sim 2,7$ мс в полосе 614 нм. Кинетика ИКЛ также не зависит от концентрации, свечение в полосах 592 и 614 нм затухает за времена 1,2-1,6 мс. С увеличением плотности электронного пучка при возбуждении ИКЛ фосфатных стекол с Eu^{3+} наблюдается рост интенсивности свечения и уменьшение времени затухания в полосах 592 и 614 нм. На рис.9 показаны закономерности для полосы 614 нм; для свечения в области 592 они качественно подобны. Как и для образцов с диспрозием, с ростом плотности возбуждения меняется характер кинетики и вклад коротковременной компоненты растет при увеличении плотности возбуждения (рис. 9), что следует из соотношения светосумм (светосуммы оценивались также, как для серии D). От температуры кинетические параметры затухания ИКЛ в исследованных спектральных областях для стекол с европием мало меняются.

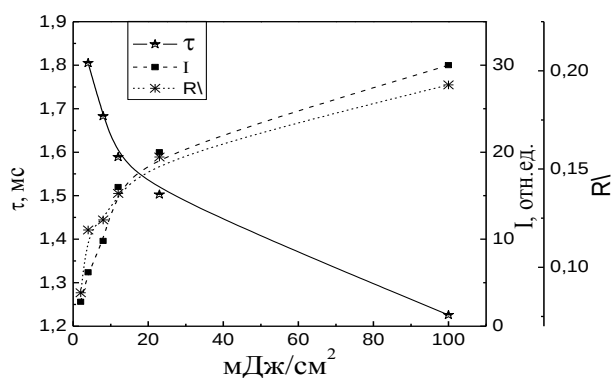


Рис.9. Зависимость интенсивности и времени затухания ИКЛ в полосе 614 нм для образцов фосфатного стекла серии E и соотношение светосумм R коротко- и длинновременного компонента в кинетике от плотности возбуждения

Независимость кинетики люминесценции от содержания европия свидетельствует об отсутствии взаимодействия между ионами Eu^{3+} в исследованном концентрационном ряду (0,5-3 вес% Eu_2O_3). Значительное различие времён затухания ИФЛ и ИКЛ также обусловлено ион-колебательным взаимодействием с матрицей стекла при возбуждении электронным пучком.

Содопирование фосфатного стекла ионами Dy^{3+} и Eu^{3+} (1 вес% Eu^{3+} , 0,5-3 вес% Dy^{3+}) приводит к росту интенсивности ФЛ диспрозия в сравнении с ФЛ образцов, легированных только диспрозием. На рис.10 показаны зависимости интенсивности в полосе 573 нм для образцов серии D и DE от содержания диспрозия; видно что I_{573} выше в образцах с Eu^{3+} . При этом с ростом содержания Dy^{3+} наблюдается уменьшение интенсивности ФЛ европия (рис.10) и уменьшение времени затухания (рис.11). Подобным образом изменяются характеристики полосы свечения европия на 592 нм.

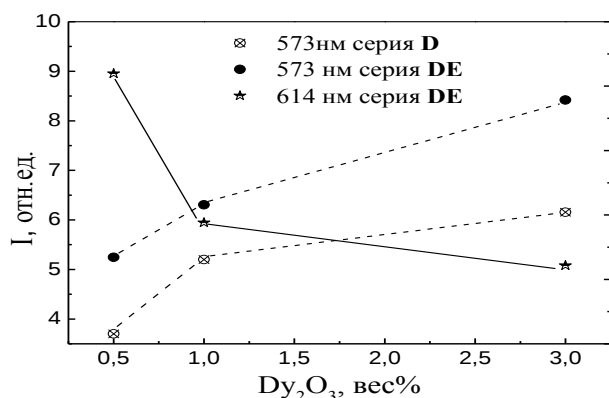


Рис.10. Интенсивности ФЛ диспрозия в полосе 573 нм в фосфатном стекле, легированном Dy^{3+} (серия D), и Dy^{3+} и Eu^{3+} (серия DE), ФЛ европия в полосе 614 нм (серия DE) при изменении содержания Dy^{3+}

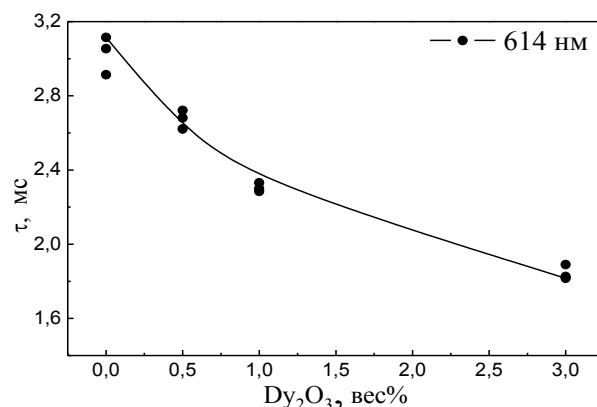


Рис.11. Зависимость времени затухания ИФЛ в полосе 614 нм в образцов фосфатного стекла, легированного Dy^{3+} и Eu^{3+} (серия DE) от содержания Dy^{3+}

Представленные результаты свидетельствуют о существовании канала безызлучательной передачи энергии от европия к диспрозию, приводящего к увеличению скорости опустошения излучательного уровня иона 5D_0 . В спектре возбуждения свечения европия (полосы 614 нм) в образцах, содержащих Dy^{3+} и Eu^{3+} (рис.12) появляется дополнительный пик поглощения на 408 нм, уменьшается интенсивность поглощения на 417 нм, что свидетельствует об изменении механизмов возбуждения люминесценции.

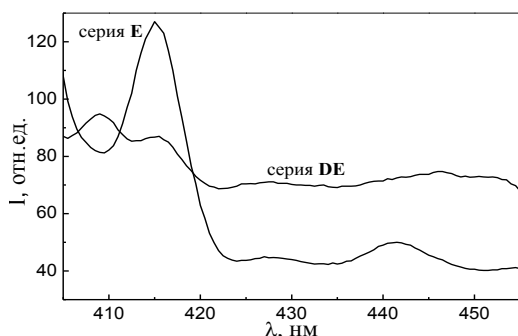


Рис.12. Фрагмент спектра возбуждения полосы свечения 614 нм (переход $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ в спектре свечения Eu^{3+}) в образцах серии E и DE

В пятой главе приведены результаты исследования ФЛ, ИФЛ, ИКЛ образцов фосфатного стекла с фиксированной концентрацией РЗИ: Dy^{3+} (серия а), Eu^{3+} (серия б), Dy^{3+} и Eu^{3+} (серия с) но с переменным составом матрицы, где изменяется соотношение ионов-модификаторов Li_2O/ZnO .

Это соотношение выражается через композиционный фактор X. Спектры люминесценции серий а, б, с качественно подобны спектрам образцов D, E и DE соответственно.

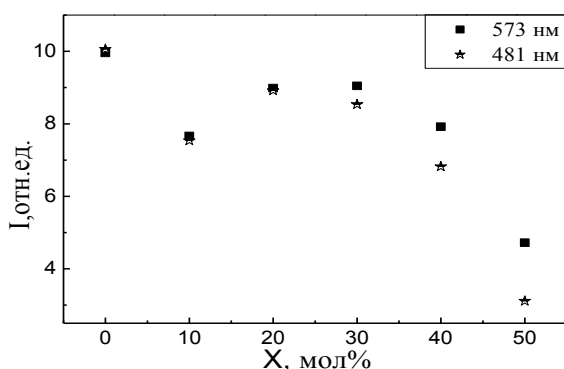


Рис.13. Зависимость интенсивности ФЛ в полосах 481 и 573 нм в образцах серии а от композиционного фактора

Установлено, что в образцах фосфатного стекла с примесью Dy^{3+} (серия а) интенсивность свечения уменьшается с ростом X как при фото- так и при электронном возбуждении. Уменьшение интегральной интенсивности свечения ФЛ (рис.13) ионов диспрозия коррелирует с уменьшением плотности упаковки кислорода в структуре стекла с изменением композиционного фактора (рис.1), что

позволяет предположить участие ионов кислорода в процессе возбуждения Dy^{3+} . По-видимому, при уменьшении плотности упаковки кислорода уменьшается вероятность миграции энергии возбуждения, и соответственно, доставки его диспрозию, вследствие чего наблюдается уменьшение интенсивности полос свечения диспрозия.

Время затухания в полосах 481 и 573 нм также уменьшается с ростом X: для излучения на 481 нм $\tau_{ср}$ ИФЛ меняется от 360 до 240 мкс, $\tau_{ср}$ ИКЛ от 180 до 60 мкс при увеличении композиционного фактора от 0 до 50 мол%; для свечения на 573 нм наблюдаются качественно подобные зависимости. Как следует из результатов, время затухания ИКЛ меньше, чем ИФЛ, причем скорость изменения τ для ИКЛ больше: $\tau_{ИФЛ}$ изменяется в $\sim 1,5$ раза, $\tau_{ИКЛ}$ в ~ 3 раза.

В образцах серии б, легированных Eu^{3+} при изменении композиционного фактора наблюдается слабая зависимость интенсивности от композиционного фактора как для ФЛ, так и для ИКЛ. Следует отметить тенденцию к медленному росту интенсивности ИКЛ в полосе 614 нм. Характерным является изменение соотношения интенсивностей полос 614 и 592 нм I_{614}/I_{592} с изменением X (рис. 14). При изменении концентрации Eu^{3+} в серии Е изменение этого соотношения также имело место. Переход ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ (614 нм) является электродипольным,

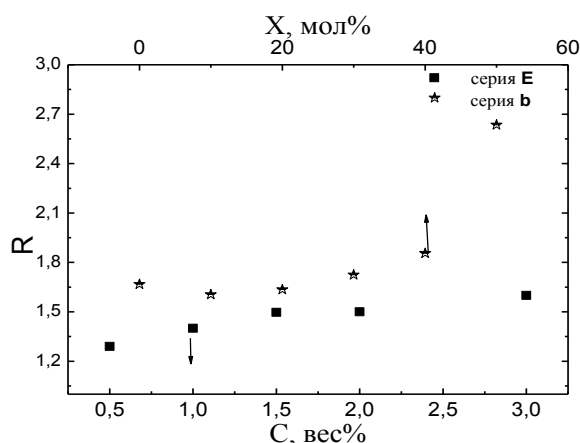


Рис.14. Соотношение интенсивностей полос 614 и 592 нм I_{614}/I_{592} (EMIR) в образцах серии Е

чувствительным к кристаллическому полю окружения, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ (592 нм) магнитодипольный, не зависящий от окружения. Увеличение соотношения I_{614}/I_{592} свидетельствует о понижении симметрии локального окружения ионов Eu^{3+} . Т. о., из результатов исследования следует, что при изменении композиционного фактора уменьшается симметрия окружения ионов Eu^{3+} . Это связано, по-видимому, с уменьшением

длины анионных цепочек с увеличением X и формированием более открытой структуры стекла. Увеличение концентрации примеси также приводит к понижению симметрии окружения, но в значительно меньшей степени, что также поканано на рис.14. В целом же, состав матрицы мало влияет на интенсивность свечения Eu^{3+} , что говорит о малой эффективности каналов безызлучательной передачи энергии между матрицей и $^5\text{D}_0$ уровнем иона европия.

В образцах серии **b** время затухания в полосах 592 и 614 нм также уменьшается как для ИФЛ (от 3,2 до 2,6 мс), так и для ИКЛ (от 2 до 1,6 мс) с ростом X от 0 до 50. Время затухания ИКЛ меньше, чем ИФЛ, также как для стекол с диспрозием, однако зависимость от композиционного фактора более слабая.

Влияние состава стекла на кинетику затухания свечения как диспрозия, так и европия, может быть связано с заменой Li^+ на более электроотрицательный Zn^{2+} (1 и 1,6 соответственно) и увеличением количества немостикового кислорода с изменением соотношения $\text{Li}_2\text{O}/\text{ZnO}$. Более существенно это изменение для иона Dy^{3+} . Возможно также, уменьшение длины анионных цепочек способствует более неравномерному распределению примесей, вследствие чего образуются локальные области с повышенной концентрацией ионов-активаторов. Это, как мы наблюдали в образцах серии **D**, приводит к кросс-релаксации возбужденных ионов.

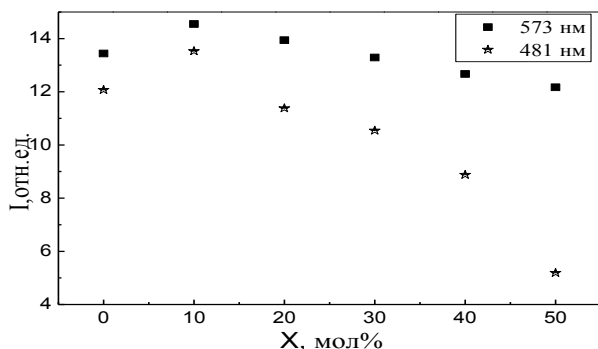


Рис.15. Зависимость интенсивности ФЛ в полосах 481 и 573 нм (свечение иона Dy^{3+}) композиционного фактора в образцах серии **c**

В образцах, легированных Dy^{3+} и Eu^{3+} (серия **c**) с изменением состава наблюдается следующее: интенсивность ФЛ иона Dy^{3+} в полосе 573 нм слабо меняется с изменением X , тогда как интенсивность свечения на 481 нм падает с ростом X (рис.15). Т.е. с ростом X значительно меняется соотношение I_{573}/I_{481} . В образцах серии **a** (с примесью диспрозия) с ростом X интенсивность ФЛ

полос 573 и 481 уменьшается с приблизительно одинаковой скоростью. Следовательно введение европия больше влияет на эффективность перехода $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{13/2}$ в ионе Dy^{3+} . Интенсивность свечения европия в полосах 614 и 592 нм в образцах серии **c** практически не зависит от композиционного фактора.

Установлено что кинетики затухания свечения Eu^{3+} при фотовозбуждении импульсной лампой в образцах серии **b** в исследованном временном диапазоне хорошо описываются экспоненциальным законом (рис.16, 1), в образцах, содержащих Dy^{3+} и Eu^{3+} (серия **c**) кинетика затухания свечения европия отличается от экспоненциальной (рис. 16, 2). Это факт также подтверждает

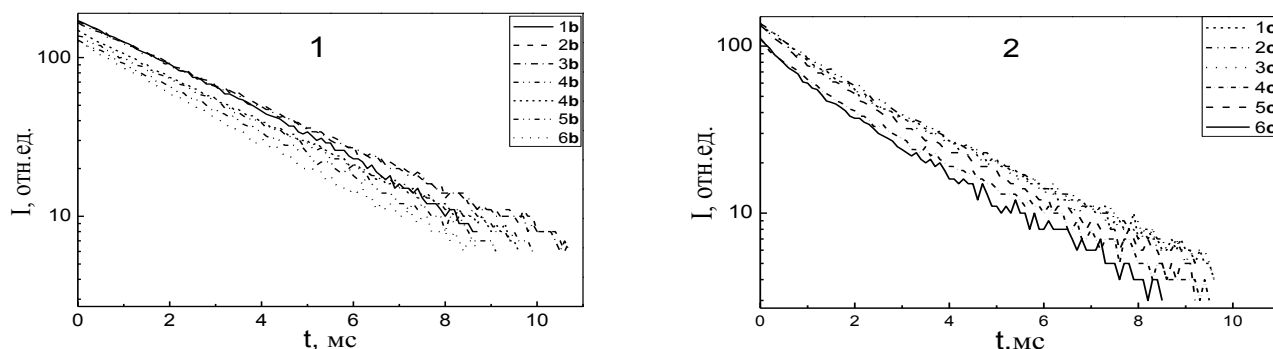


Рис.16. Кинетика затухания люминесценции Eu^{3+} в полосе 592 нм в образцах серии **b** (1) и серии **c** (2)

существование канала передачи энергии между ионами европия и диспрозия. Присутствие ионов диспрозия приводит к уменьшению времени затухания люминесценции Eu^{3+} .

Кинетика затухания ИФЛ в образцах серии **c** хорошо описывается моделью Inokuti и Hirayama (1). Для оценки параметра передачи энергии Q τ_0 принималось равным 3,25 мс, параметр мультипольности взаимодействия $S=6$. Результаты

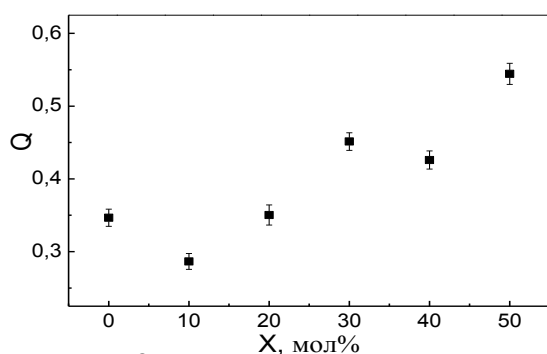


Рис.17. Зависимость параметра передачи энергии Q от композиционного фактора в образцах серии **c**

расчетов показывают, что Q растет с увеличением X (рис. 17). Это может свидетельствовать о том, что передача энергии возбуждения от иона европия к иону диспрозия осуществляется, как напрямую, так и посредством матрицы.

В образцах, легированных диспрозием и европием (серия **c**) время затухания ИКЛ Dy^{3+} почти не меняется с изменением X и составляет $\sim 180\text{--}200$ мкс в полосе 573 нм.

Время затухания ИКЛ Eu^{3+} в диапазоне от 0 до 10 мол% (т.е. при введении в состав стекла ZnO) наблюдается рост τ от 0,7 до 1,4 мс, при дальнейшем увеличении X до 50 мол% τ слабо меняется.

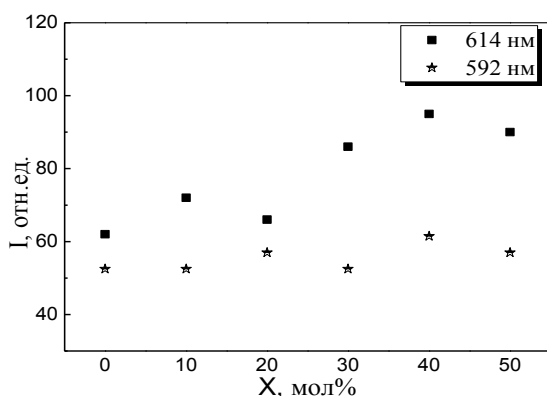


Рис.18. Зависимость интенсивности ИКЛ в полосах 614 и 592 нм (свечение ионов Eu^{3+}), измеренной через 1 мс после импульса, от композиционного фактора в образцах серии **c**

Рост интенсивности ИКЛ полосы на 614 нм с ростом X (рис.18) наблюдается как в образцах, легированных только Eu^{3+} , так и в образцах с примесью Eu^{3+} и Dy^{3+} . Этот факт свидетельствует о чувствительности электро-дипольного перехода ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ к взаимодействию с матрицей, или к параметрам кристаллического поля в окружении иона.

Основные результаты и выводы

В работе проведены комплексные исследования влияния на спектрально-кинетические характеристики люминесценции фосфатных стекол легированных РЗИ, концентрации ионов-активаторов Dy^{3+} и Eu^{3+} ; состава стекла при изменении содержания катионов-модификаторов Li^+ и Zn^{2+} ; содопирования ионами Dy^{3+} и Eu^{3+} ; условий возбуждения (плотность возбуждения, селективность или неселективность возбуждения, температура).

По результатам работы сделаны следующие выводы:

1. Увеличение концентрации ионов Dy^{3+} в фосфатном стекле от 0,5 до 5 вес% приводит к уменьшению времени затухания люминесценции в полосах 481 и 573 нм, что связано с процессом кросс-релаксации.
2. Увеличение концентрации ионов Eu^{3+} в фосфатном стекле от 0,5 до 3 вес% не приводит к существенным изменениям кинетических характеристик затухания люминесценции в полосах 592 и 614 нм, обусловленных излучательными переходами с уровня 5D_0 в ионе европия, что свидетельствует об отсутствии взаимодействия между ионами Eu^{3+} .
3. При содопировании фосфатного стекла Dy^{3+} и Eu^{3+} формируются каналы безызлучательной передачи энергии от иона Eu^{3+} к иону Dy^{3+} , что приводит к увеличению интенсивности излучательных переходов в ионе Dy^{3+} , и к уменьшению времени жизни возбужденного уровня 5D_0 в ионе Eu^{3+} .
4. Возбуждение фосфатного стекла, легированного Dy^{3+} и/или Eu^{3+} импульсным сильноточным электронным пучком наносекундной длительности приводит к сокращению времени релаксации возбужденных излучательных уровней РЗИ по сравнению с фотовозбуждением, что связано с увеличением эффективности ион-колебательного переноса возбуждения к собственной матрице стекла.
5. При увеличении плотности возбуждения фосфатных стекол, легированных Dy^{3+} и/или Eu^{3+} , вероятности излучательных переходов с возбужденных уровней $^7F_{9/2}$ и 5D_0 в ионах Dy^{3+} и Eu^{3+} , соответственно, увеличиваются.
6. С ростом концентрации европия в фосфатном стекле, меняется соотношение между интенсивностями полос I_{614} и I_{592} что свидетельствует об изменении соотношения между электро- и магнитодипольными переходами в результате изменения симметрии окружения иона Eu^{3+} .
7. При возбуждении импульсным электронным пучком Dy^{3+} -содержащего стекла, времена затухания свечения в полосах 481 и 573 нм различаются, тогда как при фотовозбуждении они экспериментально не различимы; данный факт свидетельствует об изменении вероятностей переходов на уровни $^6H_{15/2}$ и $^6H_{13/2}$ при электронном воздействии.
8. В стеклах состава 50 mol% P_2O_5 -(50-x) mol% Li_2O -x mol% ZnO (x=10, 20, 30, 40, 50) легированных ионами 5вес% Dy^{3+} , с увеличением композиционного

фактора x происходит уменьшение интенсивности и времени затухания свечения Dy^{3+} , что связано с наличием канала безызлучательной передачи энергии между матрицей и РЗИ, эффективность этого канала растет с увеличением количества немостикового кислорода в структуре стекла и укорачиванием анионных (фосфатных) цепочек с изменением соотношения L_2O/ZnO .

9. В стеклах состава 50 mol% P_2O_5 -(50- x) mol% Li_2O - x mol% ZnO ($x=10, 20, 30, 40, 50$) легированных ионами 5вес% Eu^{3+} с увеличением композиционного фактора наблюдается изменение соотношения электро- и магнитодипольного переходов $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (614 нм) и $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ (592 нм), увеличение эффективности перехода $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$, что связано с понижением симметрии окружения Eu^{3+} вследствие формирования более открытой структуры стекла при изменении соотношения L_2O/ZnO .
10. Введение диспрозия в состав стекла, содержащего европий приводит к изменению характера кинетики затухания европия – уменьшается степень экспоненциальности кинетики и время затухания; кинетика затухания свечения европия в образцах, содержащих европий и диспрозий, кинетика хорошо описывается моделью Инокути-Хирояма, параметр передачи энергии Q , отражающий вероятность взаимодействия между донором и акцептором энергии, увеличивается с ростом содержания ZnO в составе стекла.

Цитируемая литература:

1. Лазерные фосфатные стекла / Алексеев Н.Е., Гапонцев В.П., Жаботинский М.Е. и др. – М.: Наука, 1980, 352 с.
2. Renata Reisfeld Spectroscopy and nonradiative phenomena in glasses: Future application // *Inorganic Chimica. Acta.* 1984 – V.94. – P.19.
3. Безызлучательный перенос энергии электронного возбуждения / Ермолаев В.Л., Бодунов Е.Н., Свешникова Е.Б., Шахвердов Т.А. Л., «Наука», 1977. 311с.
4. FT-IR and UV-Vis optical absorption spectra of γ -irradiated calcium phosphate glasses doped with Cr_2O_3 , V_2O_5 and Fe_2O_3 / S.M. Abo-Naf et al. // *Optical Materials* 30 (2008) 900–909.
5. Luminescence Studies in $Ca(PO_3)_2:Eu^{3+}$ Glass by Laser-Induced Fluorescence Line-Narrowing Technique. II. Distribution of the Crystal-Field Parameters/ G. Nishimura and T. Kushida// *J. Phys. Soc. Jpn.* 60, 683(1991).

Список публикаций

1. V.M. Lisitsyn, E. F. Polisadova, H. A. Othman. Effect of co-doping on the spectroscopic properties of Dy^{3+} doped phosphate glass // *Известия высших учебных заведений. Физика*, 2009 – т. 52, – № 8/2. – с. 87-90

2. Лисицын В.М., Полисадова Е.Ф., Отман Х.А. Кинетика затухания люминесценции и передача энергии в трехкомпонентных фосфатных стеклах, легированных редкоземельными ионами // Известия высших учебных заведений. Физика. 2011 – №1/3, с. 67-71
3. Полисадова Е.Ф., Отман Х.А., Лисицын В.М. Кинетика затухания свечения ионов РЗЭ в фосфатном стекле при импульсном электронном и оптическом возбуждении // Известия высших учебных заведений. Физика. 2011 – №2/2, с. 210-213.
4. V.M. Lisitsyn, E. F. Polisadova, H. A. Othman. Spectroscopic properties of Dy³⁺ doped phosphate glass //Modern Technique and Technologies (MTT-2009): Proceedings of the 15th International Scientific and Practical Conference of Students, Post-graduates and Young Scientists - Tomsk, TPU, May 4 – 8, 2009. – Tomsk: TPU Press, 2009. – с. 94-96
5. V.M. Lisitsyn, E. F. Polisadova, H. A. Othman. Some physical properties of Zn-Li-Phosphate glass doped with rare earth ion. //Modern Technique and Technologies (MTT-2010): Proceedings of the 16th International Scientific and Practical Conference of Students, Post-graduates and Young Scientists – Tomsk, TPU, April 12-16, 2009. – Tomsk: TPU Press, 2010. – с. 65-66
6. Hosam Ahmed Saaid Awad Effect of Dy³⁺ and Eu³⁺ doping concentration on the emission characteristics of phosphate glass //Abstract and Program «Nanophotonics and nanomaterials: German-Russian forum». – Tomsk, TPU, September 16-17, 2010. – Tomsk: TPU, 2010. – с. 66
7. Полисадова Е.Ф., Отман Х.А., Лисицын В.М. Кинетика затухания свечения ионов РЗЭ в фосфатном стекле при импульсном электронном и оптическом возбуждении // XXII Международная школа-семинар по люминесценции и лазерной физике: Тезисы лекций и докладов – Хужир, 26-31 июля 2010. – Иркутск: ИркГУ, 2010. – с. 180-181