

**ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА $WO_3-Gd_2O_3-B_2O_3$ СТЕКОЛ, ДОПИРОВАННЫХ ИОНАМИ
ТЕРБИЯ**

А.Ю. Осипова

Научный руководитель: к.ф.-м.н., доцент Д.Т. Валиев

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, 634050

E-mail: ayo2@tpu.ru

LUMINESCENT PROPERTIES OF $WO_3-Gd_2O_3-B_2O_3$ GLASSES DOPED WITH TERBIUM IONS

A.Yu. Osipova,

Scientific Supervisor: PhD, Associate Professor, D. Valiev

National Research Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin Avenue 30, 634050

E-mail: ayo2@tpu.ru

***Abstract.** Tb^{3+} doped tungsten gadolinium borate glasses ($WGdB:Tb$) were prepared by the melt-quenching technique with different Tb_2O_3 concentration. Glasses were characterized by physical, structure, optical and cathodoluminescent properties.*

Введение. Оксидные стекла, содержащие в своем составе редкоземельные ионы (РЗИ), активно используются в качестве активных сред в оптоэлектронике, дозиметрии [1]. На основе различного рода композиций можно получать стекла с малыми величинами рассеяния, с высоким квантовым выходом [2,3]. Многокомпонентные борвольфраматные системы, обладают высокой растворяющей способностью по отношению к РЗИ, прозрачностью и влагостойкостью. Поэтому синтез и использование их в качестве матриц позволяет получать широкий спектр люминесцирующих материалов с РЗИ в качестве активаторов с хорошо контролируемыми по спектру оптическими характеристиками. Перспективным инструментом, позволяющим получать информацию о спектрально-кинетических характеристиках люминесценции, является метод импульсной оптической спектрометрии с высоким временным разрешением с применением импульсных сильноточных электронных пучков наносекундной длительности в качестве источника возбуждения. В работе приведены результаты исследований оптико-люминесцентных свойств борвольфраматных стекол с переменной концентрацией ионов тербия.

Экспериментальная часть. В работе были исследованы стекла состава $WO_3-Gd_2O_3-(30-x)B_2O_3-xTb_2O_3$ ($x=0.1; 0.5; 1; 2$ мол.%, $WGBO$), активированные переменной концентрацией тербия. Стекла синтезировали методом высокотемпературного плавления, (рис. 1). $WGBO$ стекла были получены из химических веществ высокой чистоты, включающих оксиды WO_3 , Gd_2O_3 , H_3BO_3 и Tb_2O_3 . Около 10 г общего количества партий тщательно перемешивали и помещали в корундовый тигель, после чего механическую смесь оксидов плавил при $1200\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 3 часов в электрической печи. Расплавы выливали в предварительно нагретую графитовую форму, а затем отжигали при $500\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 3 часов для снятия остаточных напряжений. Полученные образцы, разрезали, полировали до размеров $1.0 \times 1.5 \times 0.3\text{ см}^3$. Спектры пропускания регистрировали с использованием спектрофотометра в ультрафиолетовой, видимой и ближней инфракрасной областях (Ломофотоника, УВИ-256, БИК 256). Структура стекол

исследовалась рентгеновским дифрактометром (Shimadzu, XRD-7000S) с использованием рентгеновского излучения $\text{CuK}\alpha$ с длиной волны 1,54 Å. Регистрация интегральных спектров свечения импульсной катодолюминесценции (ИКЛ) осуществлялась оптоволоконным спектрометром AvaSpec-2048, работающем в спектральном диапазоне 200 – 1100 нм с обратной линейной дисперсией 1,2 нм/мм, при возбуждении импульсным потоком электронов наносекундной длительности ($E_{\text{cp}}=250$ кэВ, $t_{1/2}=15$ нс).

Результаты. Спектры пропускания в УФ-видимой и ИК-области спектра стекол WGB:Tb показаны на рис.1(а). В видимой области спектра проявляется единственная полоса поглощения, при длине волны 486 нм, относится к переходу Tb^{3+} из основного состояния $^7\text{F}_6$ в более высоковозбужденное состояние $^5\text{D}_4$ [4, 5-6]. Для ближней инфракрасной области проявляются полосы поглощения на длинах волн 1888 и 2213 нм, что соответствуют переходам из состояния $^7\text{F}_6$ в состояние $^7\text{F}_{0,1,2}$ и $^7\text{F}_3$ [4]. Нерасщепленное состояние $^7\text{F}_{0,1,2}$ является результатом слабого кристаллического поля аморфной природы в структуре стекла. Кроме того, наблюдается рост полос поглощения в ИК диапазоне с увеличением концентрации Tb_2O_3 .

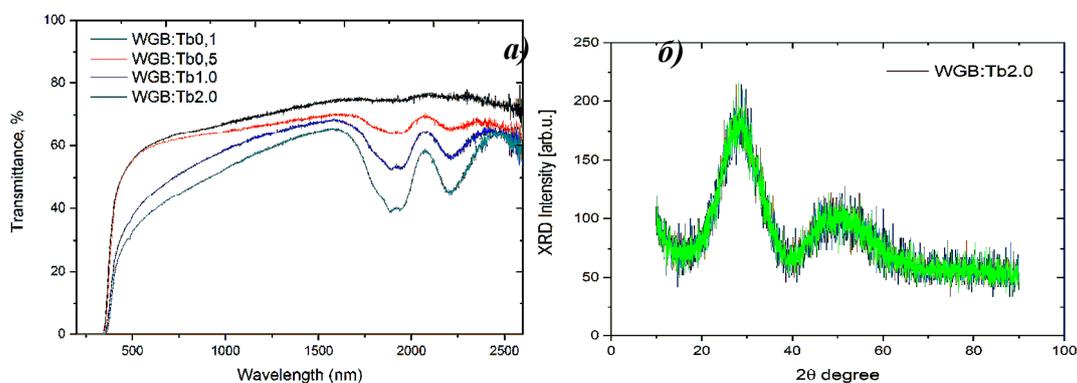


Рис.1. а) Спектры пропускания WGB: стекла, допированных ионами Tb
б) дифрактограмма WGB: стекла Tb2моль%

Дифрактограмма стекла WGB: Tb2.0 зарегистрирована в диапазоне $10^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$, которая демонстрирует две широкие полосы рассеяния между $20^\circ \leq 2\theta \leq 40^\circ$ и $40^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$ с шумовым сигналом показана на рис.1(б). Отсутствие дискретных узких пиков на рентгенограмме подтверждает слабую кристаллическую фазу, что указывает на аморфную природу стекляных систем исследуемого стекла WGB: Tb.

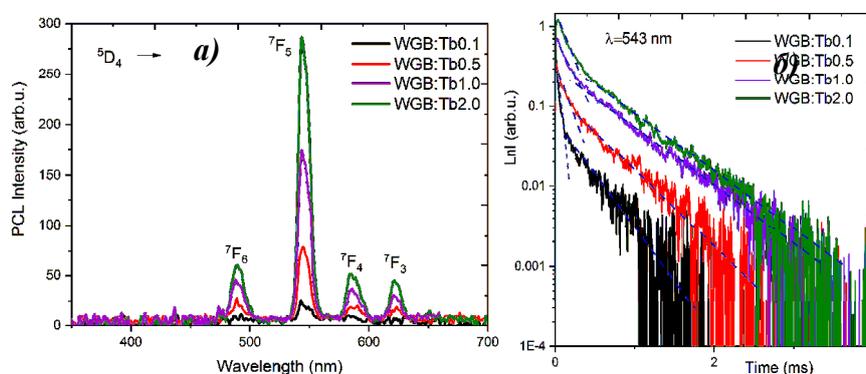


Рис.2. а) Спектры импульсной катодолюминесценции
б) Кинетика затухания люминесценции, измеренные при 543 нм для всех образцов стекол WGB:Tb

При исследовании катодолюминесценции использовалась методика регистрации спектра «за

импульс». Спектры ИКЛ стекол, активированного переменной концентрацией Tb приведены на рис.2(а). В спектральной области 460-650 нм регистрируются переходы из возбужденного 5D_4 состояния: $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$ (490 нм), $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ (543 нм), $^5D_4 \rightarrow ^7F_4$ (589 нм), $^5D_4 \rightarrow ^7F_3$ (622 нм) [4]. Спектры ИКЛ регистрировались с временем интегрирования $t=10$ мс, при облучении единичным импульсом электронов. Результаты показывают рост интенсивности свечения тербия по всему спектру при увеличении концентрации ионов тербия. Люминесценция ионов тербия затухает в миллисекундном диапазоне ($\sim 0,5$ мс). Кинетика затухания люминесценции в полосах свечения на 490, 545, 585, 622 нм (рис.2 (б)). В кинетике можно выделить две стадии: быстрая стадия затухания с временем релаксации сотни микросекунд и медленная компонента $\tau_{slow} \sim 0,5$ мс. Длительность быстрой и медленной стадии увеличивается при изменении концентрации тербия (табл. 1).

Таблица 1

Характеристические времена затухания люминесценции в основных полосах излучения

λ_{em} [нм]	Переходы	WGB:0.1Tb		WGB:0.5Tb		WGB:1.0Tb		WGB:2.0Tb	
		τ_{fast} [мс]	τ_{slow} [мс]						
487	$^5D_4 \rightarrow ^7F_6$	~ 0.02	~ 0.4	~ 0.02	~ 0.4	~ 0.04	~ 0.4	~ 0.06	~ 0.4
543	$^5D_4 \rightarrow ^7F_5$	~ 0.03	~ 0.3	~ 0.07	~ 0.5	~ 0.08	~ 0.5	~ 0.1	~ 0.5
582	$^5D_4 \rightarrow ^7F_4$	~ 0.02	~ 0.4	~ 0.03	~ 0.42	~ 0.04	~ 0.47	~ 0.06	~ 0.47
620	$^5D_4 \rightarrow ^7F_3$	~ 0.02	~ 0.4	~ 0.02	~ 0.43	~ 0.03	~ 0.43	~ 0.06	~ 0.51

Закключение. В рамках выполнения исследовательской работы были проведены экспериментальные измерения вольфрамборатных стекол, допированных 0.1Tb, 0.5Tb, 1.0Tb, 2.0Tb ионами тербия. Изучены структурные, оптико-люминесцентные свойства, спектрально-кинетические характеристики стекол, а также рассмотрены зависимости спектральных характеристик от концентрации РЗИ в составе стекла. В спектрах ИКЛ при увеличении концентрации тербия наблюдается рост интенсивности излучения. При этом важно отметить динамику увеличения времени затухания катодолуминесценции наблюдается рост времени жизни возбужденных состояний при увеличении концентрации Tb_2O_3 . Полученные результаты демонстрируют возможное использование вольфрамборатных стекол, допированных тербием в качестве преобразователя ионизирующих излучений.

Автор выражает благодарность проф. Джакрапонг Каевкао за предоставленные образцы стекол.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шелби Дж. Перевод: Медведева Е.Ф., Христофорова А.И., Головина Е.П. Структура, свойства и технология стекла // Изд. «Мир». – 2006. – 279 с.
2. Алексеев Н.Е., Гапонцев В.П., Жаботинский М.Е. и др. Под ред. Жаботинского М.Е. Лазерные фосфатные стекла // М.: Наука. – 1980. – 352 с.
3. S. Liu, G. Zhao, H. Ying at al. Eu/Dy ions co-doped white light luminescence zinc – aluminoborosilicate glasses for white LED// Optical Materials. – 2008. – V. 31. P. 47-50.
4. C.R. Kesavulu, H.J. Kim, S.W. Lee, J. Kaewkhao, E. Kaewnuam, N. Wantana, Luminescence properties and energy transfer from Gd^{3+} to Tb^{3+} ions in gadolinium calcium silicoborate glasses for green laser application, Journal of Alloys and Compounds 704 (2017) 557-564.