

УДК 54

**ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА БОРАТНОЙ СТЕКЛОКЕРАМИКИ С ПЕРЕМЕННОЙ
КОНЦЕНТРАЦИЕЙ ИОНОВ ХРОМА**

А.Ю. Осипова, Д.Т. Валиев

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

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

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

E-mail: ayo2@tpu.ru

**LUMINESCENT PROPERTIES OF BORATE GLASS-CERAMICS WITH VARIABLE
CONCENTRATION OF CHROMIUM IONS**

A.Yu. Osipova, D. Valiev

Scientific Supervisor: Associate Professor, PhD, D. Valiev

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

E-mail: ayo2@tpu.ru

Abstract. *Alkaline-alumina-borate glass ceramics doped with different concentrations of Cr³⁺ ions is successfully synthesized by melt quenching. The optical and luminescent properties of glass ceramics have been studied in detail.*

Введение. В настоящее время люминесцентные стеклокерамические (СК) материалы интенсивно исследуются различными мировыми научными группами на основе многообразных твердых растворов, порошков [1-3]. Интерес к таким материалам обусловлен лучшими технологическими возможностями прозрачных СК по сравнению с монокристаллами или прозрачными стеклами. СК обладают следующими преимуществами: более широкие возможные диапазоны рабочих температур, концентраций допантов и возможность совместного применения различных ионов переходных металлов (ПМ). Научная проблема, состоит в разработке новых люминесцентных оптических стеклокерамик на основе аморфных оксидных матриц, допированных ионами ПМ (хрома), которые необходимы для развития элементной базы оптико-электронных систем.

Экспериментальная часть. В работе были исследованы боратные стеклокерамики состава K₂O-Li₂O-Al₂O₃-B₂O₃, легированные различной концентрацией ионов хрома. Образцы были получены в Университете ИТМО (г. Санкт-Петербург). Первоначальный синтез стекла осуществляли методом закалки расплава с использованием высокочистых соединений в высокотемпературной печи при температуре 1400°C в тиглях в течение 1 ч. расплав стекла перемешивали платиновой стержневой мешалкой. После этого расплав выливали в форму из нержавеющей стали, а затем отжигали при температуре 400°C в муфельной печи. Хром был введен в шихту в качестве химически чистого оксида хрома Cr₂O₃ различной концентрации (0.03; 0.05; 0.07; 0.1; 0.15 вес.%).

Формирование нанокристаллической фазы в условиях низкой концентрации хрома были улучшены введением соединений фтора (NH₄)HF₂. Степень окисления хрома контролировалась введением соединений сурьмы (Sb₂O₃). На рис. 1 представлены синтезированные образцы.

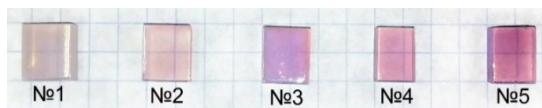


Рис. 1. Исследуемые образцы стеклокерамики с переменной концентраций ионов хрома

Спектры поглощения регистрировали в ультрафиолетовой, видимой и ближней инфракрасной областях с использованием спектрофотометра (Ломо фотоника, УВИ-256, БИК 256). Регистрация интегральных спектров свечения и кинетики затухания импульсной катодолюминесценции (ИКЛ) осуществлялась при возбуждении импульсным потоком электронов наносекундной длительности ($E_{cp}=250$ кэВ, $t_{1,2}=15$ нс) оптоволоконным спектрометром AvaSpec-2048, работающем в спектральном диапазоне 200 – 1100 нм с обратной линейной дисперсией 1,2 нм/мм и фотоэлектронным умножителем ФЭУ-106, соответственно.

Результаты. На рис. 2 (а) показаны спектры поглощения боратного стекла до и после двухступенчатой термообработки при различных концентрациях хрома. Исходные спектры поглощения стекла, полученные после синтеза, содержат две широкие полосы поглощения, одна из которых расположена в области 590 нм, а другая - в области 420 нм. Длинноволновая полоса имеет характерные признаки поглощения ионов Cr^{3+} , что соответствует переходу ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$, а коротковолновая полоса соответствует высокоэнергетическому переходу ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1$ в ионе Cr^{3+} .

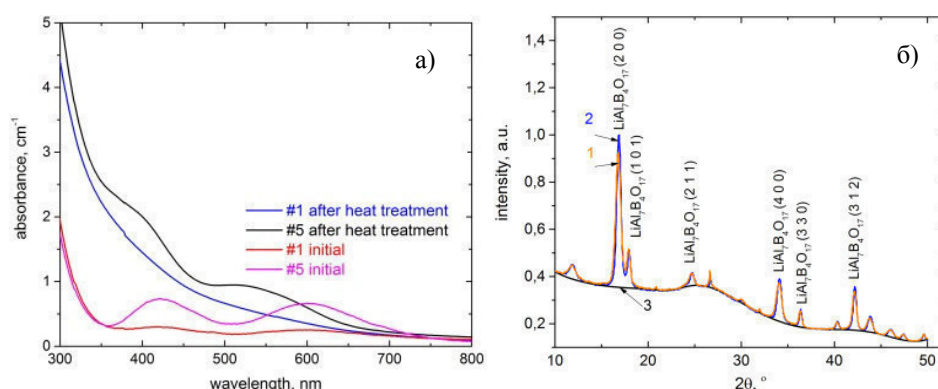


Рис. 2. а) Спектры поглощения образцов с переменной концентрацией хрома;

б) Данные структурного анализа для боратных стеклянных образцов № 2 (1) и № 4 (2) после термообработки, (3) - базовый уровень, соответствующий стеклу

На рис. 2 (б) приведены результаты рентгенофазового анализа для стеклокерамических образцов состава №2 (кривая 1) и №4 (кривая 2). Графики рентгенографических исследований показали, что у данных составов при указанных температурах формируются одинаковые нанокристаллические фазы с похожими размерами. Для расчета рентгенограммы образцов были определены положения дифракционных пиков и вычислена относительная интегральная интенсивность. Расчет межплоскостных расстояний производится по формуле Вульфа-Брэгга. Дифрактограммы всех стекол с литием показывают формирование нанокристаллов $Li(Al_7B_4O_{17})$. Размер нанокристаллов определялся по формуле Шеррера на основе положения и интенсивности по полуширине дифракционных максимумов и составил порядка

(20±1) нм. После прохождения образцами высокотемпературной термообработки химический состав кристаллических фаз сохраняется с увеличением среднего размера.

В кинетике затухания люминесценции можно выделить три компонента с временами затухания $\tau_1 \approx 1$ мс, $\tau_2 = 4-6$ мс, $\tau_3 = 12-16$ мс (точность $\sim 0,001$ мс) (рис.3). Возможная основная причина этого явления - наличие мелких ловушек в запрещенной зоне основания [4]. Ловушки могут захватывать носители заряда в течение некоторого времени, тем самым замедляя процесс рекомбинации на ионах Cr^{3+} в стеклокерамической матрице. Наличие медленных компонент в кинетике затухания люминесценции позволяет сделать вывод о содержании мелких ловушек в щелочно-алюмооборатной стеклокерамике.

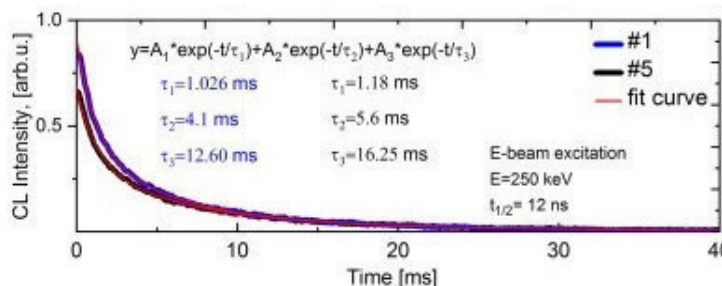


Рис. 3. Кинетика затухания катодолуминесценции для образцов боратной стеклокерамики с концентрацией хрома #1 –0,03 мол.% и #5–0,15 мол.% для $\lambda_{em} = 700$ нм

Заключение. В работе были синтезированы образцы стеклокерамики состава $\text{K}_2\text{O-Li}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$, легированной переменной концентрацией ионов Cr^{3+} . Проведен комплекс структурных, оптических и спектроскопических исследований. В образцах СК установлено наличие кристаллической фазы $\text{LiAl}_7\text{B}_4\text{O}_{17}$. Для всей серии образцов средний размер кристаллов увеличивается с 20,7 до $23,9 \pm 0,5$ нм. В спектрах поглощения фиксируются полосы в области 590 нм и 420 нм ответственные за поглощение ионов Cr^{3+} . Обнаружено влияние изменения концентрации ионов Cr^{3+} в исследуемых образцах на спектральные характеристики. Установлена оптимальная концентрация ионов хрома в стеклокерамике, при которой наблюдается максимальное значение абсолютного квантового выхода на уровне 40%. Интенсивность основной полосы люминесценции в области 697 нм зависит от концентрации ионов хрома. Способ варьирования состава стеклокерамических материалов позволяет создавать материал с оптимальным составом для определенных областей применения.

Авторы выражают благодарность к. ф. – м. н. Бабкиной А.Н. за предоставленные образцы.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ проект № 19-72-10036.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Deubenera J., Allix M. et al. Updated definition of glass-ceramics // Journal of Non-Crystalline Solids. – 2018. – V.501. – P. 3-10.
2. Fujita S., Tanabe S. Glass-Ceramics and Solid-State Lighting // International Journal of Applied Glass Science. – 2015. – V. 6. – P. 356–363.
3. Chen D., Wan Zh., Zhou Ya., Ji Zh. Cr^{3+} -doped galliumbased transparent bulk glass ceramics for optical temperature sensing // Journal of the European Ceramic Society. – 2015. – P. 4211-4216.
4. Fasoli M., Vedda A., Nikl M., Jiang C., Uberuaga B.P., Andersson D.A., McClellan K.J. Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys. – 2011. – V. 84. – P. 1-4.