

**ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА БОРАТНОЙ СТЕКЛОКЕРАМИКИ С ПЕРЕМЕННОЙ
ДЛИТЕЛЬНОСТЬЮ ОТЖИГА**

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 BORATE GLASS-CERAMICS WITH VARIABLE
ANNEALING DURATION**

A.Yu. Osipova,

Scientific Supervisor: PhD, Associate Professor, D.T. Valiev

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

E-mail: ayo2@tpu.ru

***Abstract.** Alkali-alumina-borate glass-ceramics doped with Cr^{3+} ions are successfully synthesized by the melt quenching technique with variable annealing time. The optical and luminescent properties of glass-ceramics were investigated in detail.*

Введение. В настоящее время люминесцентные стеклокерамические (СК) материалы интенсивно исследуются различными мировыми научными группами на основе многообразных твердых растворов, порошков [1–3]. Связано это с лучшими технологическими возможностями прозрачных СК по сравнению с монокристаллами или прозрачными стеклами.

Ионы переходных металлов (ПМ) (такие как Cr^{3+} , $Mn^{2+/3+}$, Ti^{3+}) применяются в качестве допантов к стеклокерамической матрице с целью направленного «дизайна» спектральных характеристик. ПМ обладают достаточно широкими излучательными характеристиками: широкие полосы за счет излучательных 3d переходов с характеристическим временем затухания люминесценции от микросекунд до миллисекунд [4–7]. Научная проблема, состоит в разработке новых люминесцентных оптических стеклокерамик на основе аморфных оксидных матриц, допированных ионами хрома, которые необходимы для развития элементной базы оптико-электронных систем. Исследование направлено на синтез боратной СК, активированной ионами Cr^{3+} , при изменении технологических режимов синтеза комплексном спектроскопическом исследовании полученных материалов.

Экспериментальная часть. В работе была исследована стеклокерамика состава $K_2O-Li_2O-Al_2O_3-B_2O_3:0.07 Cr_2O_3$ с переменной длительностью отжига. Первоначальный синтез стекла осуществляли методом закалки в расплаве с использованием соединений высокой чистоты в лабораторной высокотемпературной печи при температуре 1400°C в тиглях в течение 1 часа. Стекланный расплав смешивали с помощью платиновой стержневой мешалки. После этого расплав охлаждали в форме из нержавеющей стали и затем отжигали при 400°C. Хром вводили в партию как химически чистый элемент оксида хрома Cr_2O_3 . Условия образования нанокристаллической фазы в условиях низкой концентрации хрома были улучшены за счет введения соединений фтора $(NH_4)HF_2$.

Степень окисления хрома контролировали путем введения соединений сурьмы (Sb_2O_3). Полученные образцы приведены на рис. 1.

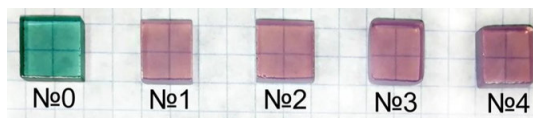


Рис. 1. Исследуемые образцы стеклокерамики с переменной длительностью отжига

Спектры пропускания регистрировали с использованием спектрофотометра в ультрафиолетовой, видимой и ближней инфракрасной областях (Ломо фотоника, УВИ-256, БИК 256). 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 ($E_{cp}=250$ кэВ, $t_{1/2}=15$ нс).

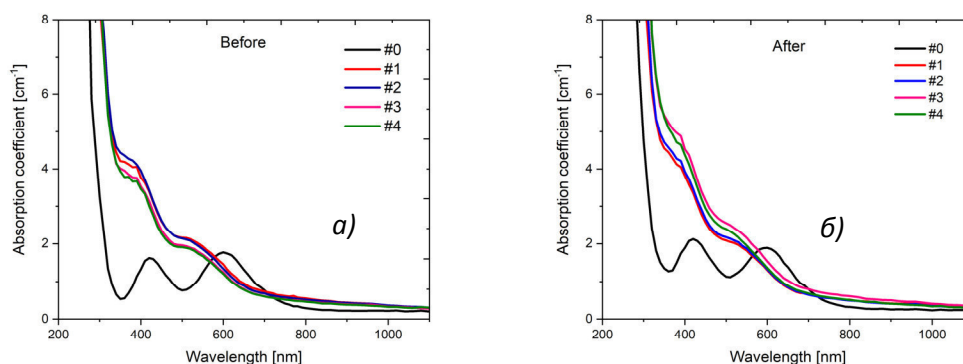


Рис. 2. а) Спектры поглощения исходного боратного стекла и термообработанной боратной стеклокерамики а) до облучения потоком электронов; б) после облучения потоком электроном

Результаты. Спектры поглощения исходного боратного стекла и термообработанной боратной стеклокерамики до/после облучения потоком электронов представлены на рис.2. В результате получающийся спектр поглощения состоит из количества темных линий. Исходные спектры поглощения стекла, полученные после синтеза, содержат две широкие полосы поглощения, одна из которых находится в области 590 нм, а другая в области 420 нм. Длинноволновая полоса имеет характерные признаки полосы поглощения ионов Cr^{3+} , что соответствует переходу ${}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^4\text{T}_2$, а коротковолновая полоса соответствует высокоэнергетическому переходу ионов Cr^{3+} - ${}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^4\text{T}_1$. Была исследована люминесценция образцов стеклокерамики при возбуждении импульсным электронным пучком рис.3. При использовании методики регистрации спектра «за импульс» в спектрах образцов наблюдается 3 основных пика, которые соответствуют излучательным переходам в ионе хрома.

Спектры ИКЛ регистрировались с временем интегрирования $t=10$ мс, при облучении единичным импульсом электронов. Результаты показывают рост интенсивности свечения образца с самым длительным временем отжига 720 минут.

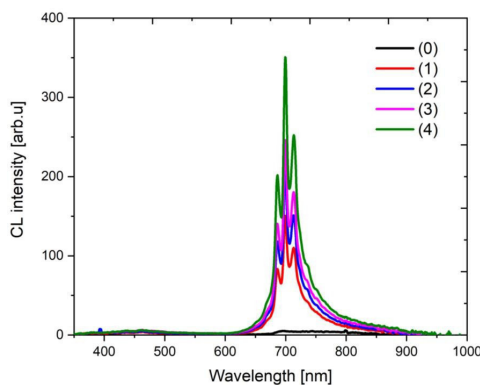


Рис. 3. Спектры импульсной катодолюминесценции боратной стеклокерамики серии

Заключение. В рамках выполнения исследовательской работы проведены экспериментальные измерения боратной стеклокерамики системы $K_2O-Li_2O-Al_2O_3-B_2O_3$. Изучены люминесцентные свойства стеклокерамики, а также рассмотрены зависимости спектральных характеристик от длительности отжига образцов стеклокерамики. На основе экспериментальных исследований были получены следующие результаты: исследованы спектры поглощения, амплитуда полос заметно увеличилась после термообработки с изменением цвета образцов; установлено, что при увеличении длительности отжига, увеличивается интенсивность излучения. Полученные закономерности по влиянию переходных металлов на спектрально-кинетические характеристики люминесцентных СК позволят получить важную информацию об оптических, физико-механических и люминесцентных свойствах, что даст возможность подбирать оптимальный состав для конкретных применений.

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. Deubener J., Allix M et al. Updated definition of glass-ceramics // Journal of Non-Crystalline Solids. – 2018. – P. 3-10.
2. Ferrari M., Righini G.C., Glass-Ceramic materials for guided-wave optics // Int. J. Appl. Glas. Sci. – 2015. – P. 240-248.
3. Fujita S. Tanabe Glass-Ceramics and Solid-State Lighting // International Journal of Applied Glass Science. – 2015. – P. 356-363.
4. Padyak B.V., Ryba-Romanowski W., Lisiecki R., Adamiv V.T., Burak Ya. V., Teslyuk I.M., Synthesis, EPR and optical spectroscopy of the Cr-doped tetraborate glasses // Journal Optical materials. – 2012.
5. Subbotin K.A., Smirnov V.A., Zharikov E.V., Iskhakova L.D., Senin V.G., Voronov V.V., Shcherbakov I.A. Nano-glass-ceramics containing chromium-doped $LiGaSiO_4$ crystalline phases // Journal Optical materials. – 2010. – P. 896-902.
6. Chen D., Wan Zh., Zhou Ya., Ji Zh. Cr^{3+} -doped gallium- based transparent bulk glass ceramics for optical temperature sensing // Journal of the European Ceramic Society. – 2015. – P. 4211-4216.
7. Taktak O., Souissi H., Souha K. Electronic structure and Fano antiresonance of chromium $Cr(III)$ ions in alkali silicate glasses // Journal of Luminescence. – 2015. – P. 368-373.