

На правах рукописи

**Зиятдинова Мариям Зиннуровна**

**Спектрально-люминесцентные  
свойства иттрий-алюмооборатных стекол,  
соактивированных ионами церия и  
тербия**

Специальность 05.17.11 – Технология силикатных и тугоплавких  
неметаллических материалов

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

**Москва – 2017**

Работа выполнена на кафедре химической технологии стекла и ситаллов  
Российского химико-технологического университета имени Д.И. Менделеева

Научный руководитель: кандидат химических наук, доцент  
**Голубев Никита Владиславович**,  
доцент кафедры химической технологии стекла и  
ситаллов РХТУ им. Д.И. Менделеева

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор  
**Лазорьяк Богдан Иосипович**,  
профессор кафедры Химической технологии и  
новых материалов Химического факультета  
МГУ им. М.В. Ломоносова

кандидат химический наук  
**Сычева Галина Александровна**  
старший научный сотрудник Лаборатории строения  
и свойств стекол Института химии силикатов  
РАН им. И.В. Гребенщикова

Ведущая организация: **ОАО Лыткаринский завод оптического стекла**

Защита состоится «\_\_» \_\_\_\_\_ 2017 г. в \_\_ часов на заседании  
диссертационного совета Д 212.204.12 при РХТУ им. Д.И. Менделеева (125047 г.  
Москва, Миусская пл., д. 9) в конференц-зале (ауд. 443).

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-библиотечном центре и на  
официальном сайте РХТУ им. Д.И. Менделеева. Автореферат диссертации  
размещен на официальном сайте РХТУ им. Д.И. Менделеева и на официальном  
сайте ВАК.

Автореферат диссертации разослан «\_\_\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2017 г.

Ученый секретарь диссертационного совета  
Д 212.204.12

Н.А. Макаров

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность работы.** Сегрегация катионов редкоземельных активаторов в стеклах является причиной концентрационного самогашения их люминесценции. Хотя редкие земли широко используются при синтезе стеклообразных оптических материалов, по-прежнему остро стоит задача повышения квантового выхода люминесценции высоколегированных стекол и увеличения КПД соответствующих лазерных и переизлучающих систем. Для минимизации процессов тушения люминесценции, обусловленных межионным переносом энергии возбуждения, необходимо использовать матрицы с большим минимальным расстоянием между активаторами, поскольку вероятность элементарного акта безызлучательного переноса возбуждений характеризуется обратной степенной зависимостью квадрата матричного элемента гамильтониана взаимодействия от расстояния между донором и акцептором энергии [1]. В частности, активированные  $\text{Sm}^{3+}$  стекла, близкие по составу к хантитоподобному кристаллу  $\text{SmAl}_3(\text{BO}_3)_4$ , характеризуются рекордно большим для разупорядоченных оксидных материалов минимальным расстоянием  $\text{Sm}^{3+}\text{-Sm}^{3+}$  ( $\approx 0,67$  нм [2]), превышающим таковое у кристалла ( $\approx 0,59$  нм [3]). Кроме того, данные стекла характеризуются более слабым внутрицентровым тушением люминесценции  $\text{Sm}^{3+}$  по сравнению с поликристаллами того же состава благодаря переходу значительной доли бора из трехлигандного в четырехлигандное окружение. Наличие, однако, как в кристаллах, так и в стеклах колебательных группировок  $[\text{BO}_3]$  делает предпочтительным использование активаторов с энергетической щелью  $\Delta E$  между метастабильным и ближайшим к нему нижним состоянием более  $8000 \text{ см}^{-1}$ . В этом отношении особый интерес представляет  $\text{Tb}^{3+}$ , для которого  $\Delta E$  в основном люминесцентном переходе  $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_j$  составляет  $\approx 14700 \text{ см}^{-1}$ . Эффективным сенсibilизатором  $\text{Tb}^{3+}$  выступает  $\text{Ce}^{3+}$  [4], повышающий, как известно, радиационно-оптическую стойкость стекла. Таким образом, соактивированные  $\text{Ce}^{3+}$  и  $\text{Tb}^{3+}$  стекла системы  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$  (YAB) вблизи стехиометрии хантита

представляются перспективными для создания на их основе эффективно люминесцирующих высоколегированных сред.

**Цель работы.** Разработка радиационно-стойкого соактивированного  $\text{Ce}^{3+}$  и  $\text{Tb}^{3+}$  стекла, характеризующегося высоким коэффициентом поглощения УФ излучения и эффективной конверсией этого излучения в зелено-желтую область спектра.

В задачи исследования входили:

1. синтез стекол системы  $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$  ( $\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Tb}, \text{Y}$ ) и нахождение условий варки, способствующих переводу четырехзарядных ионов церия и тербия в люминесцирующие формы  $\text{Ce}^{3+}$  и  $\text{Tb}^{3+}$ ;
2. изучение спектрально-люминесцентных характеристик полученных стекол и их устойчивости к УФ излучению;
3. установление зависимости квантового выхода сенсibilизированной люминесценции  $\text{Tb}^{3+}$  от концентрации  $\text{Ce}^{3+}$  и  $\text{Tb}^{3+}$ ;
4. оценка способности активированных иттрий-алюмоборатных стекол к рентгенолюминесценции и ее эффективности в зависимости от их состава;
5. получение в платиновом тигле малого объема (менее 0,5 л) оптически однородного стекла для визуализации УФ излучения.

**Научная новизна.** Охарактеризованы спектральные свойства иттрий-алюмоборатных стекол, активированных и соактивированных  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$  или  $\text{Sb}^{3+}$  при возбуждении УФ излучением. Установлено, что концентрационное тушение люминесценции ионов  $\text{Ce}^{3+}$  и  $\text{Sb}^{3+}$  в синтезированных стеклах относительно слабое, а для  $\text{Tb}^{3+}$ , вплоть до 10 мол. %, оно практически отсутствует. Обнаружена миграция возбуждений с  $\text{Ce}^{3+}$  на  $\text{Tb}^{3+}$  и с ионов  $\text{Sb}^{3+}$  на оба редкоземельных иона в стекле, содержащем  $\text{Sb}^{3+}$ ,  $\text{Ce}^{3+}$  и  $\text{Tb}^{3+}$ . Определены коэффициенты ветвления люминесценции для переходов  ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_6$  ( $\lambda \approx 490$  нм),  ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_5$  ( $\lambda \approx 545$  нм),  ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_4$  ( $\lambda \approx 585$  нм) и  ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_3$  ( $\lambda \approx 620$  нм), предельный квантовый выход и время жизни люминесценции  $\text{Tb}^{3+}$ . Рассчитаны параметры интенсивности  $\text{Tb}^{3+}$  согласно теории Джадда-Офельта. Впервые показано, что соактивированные  $\text{Ce}^{3+}$  и  $\text{Tb}^{3+}$  иттрий-

алюмооборотные стекла люминесцируют под воздействием рентгеновского излучения и могут быть использованы для его обнаружения.

**Практическая значимость.** Синтезированы эффективно люминесцирующие в зелено-желтой области хантитоподобные стекла системы  $(Ln'_x Y_{1-x})_2O_3-Al_2O_3-B_2O_3-Sb_2O_3$  ( $Ln' = Ce, Tb$ ) и определены близкие к оптимальным концентрации соактиваторов ( $Tb_2O_3 \approx 6, Ce_2O_3 \approx 1, Sb_2O_3 \approx 1$  мол. %). Предельный квантовый выход сенсibilизированной люминесценции  $Tb^{3+}$  достигает 80 %, что с учётом высокой фотостойкости и полного поглощения возбуждающего излучения с  $\lambda \leq 315$  нм в слое толщиной  $\approx 100$  мкм позволяет использовать данные стекла для визуализации УФ изображений.

За счет введения оксидов тяжелых элементов получены стекла с энергетической эффективностью конверсии рентгеновского излучения в световое  $\approx 30$  % по отношению к монокристаллу  $CdWO_4$ , перспективные для создания двухкоординатных устройств визуализации радиационных изображений в дефектоскопии и медицинской диагностике.

Разработана методика варки соактивированных  $Ce^{3+}$  и  $Tb^{3+}$  иттрий-алюмооборотных стекол в платиновых тиглях малого объема (менее 0,5 л) с бурлением расплава аргоном. Получены оптически однородные образцы стекол, которые используются в работе лаборатории фотофизики активированных материалов в Институте физики имени Б.И. Степанова НАН Беларуси и отделении оптики Физического института имени П.Н. Лебедева РАН.

**Апробация работы.** По материалам диссертации опубликовано 17 печатных работ, из них две статьи в журналах, рецензируемых ВАК, получен патент на изобретение. Результаты исследования представлены на ежегодных научных конференциях Международного Конгресса молодых ученых по химии и химической технологии (2013, 2014, 2015, 2016 гг.), а также на всероссийских и международных конференциях: The 8<sup>th</sup> International Conference on Borate Glasses, Crystals and Melts and The International Conference on Phosphate Glasses (Pardubice 2014), V конгресс физиков Беларуси (Минск, Республика Беларусь 2015), XVI

International Feofilov Symposium (IFS'XVI, Saint Petersburg, Russia, 2015), Научно-практическая конференция «Оптико-электронные комплексы наземного и космического базирования» (Лыткарино, Россия, 2014), Всероссийская конференция «Импульсная сильноточная и полупроводниковая электроника» (Москва, Россия, 2015), Второй междисциплинарный молодежный научный форум с международным участием «Новые материалы» (Сочи, Россия, 2016).

Работа поддержана Министерством образования и науки РФ (гранты МК-1398.2014.3 и 14.Z50.31.0009) и РФФИ (грант 16-53-00157).

**Личный вклад автора.** Автор непосредственно участвовал в планировании и проведении экспериментов, анализе и интерпретации полученных данных, формулировании выводов, а также подготовке к публикации докладов, статей и патента. Измерение фотolumинесцентных характеристик проводили совместно с д.ф.-м.н. Г.Е. Малашкевичем (лаборатория фотофизики активированных материалов Института физики имени Б.И. Степанова НАН Беларуси). Измерение спектров рентгенолюминесценции проводили под руководством д.ф.-м.н. А.В. Масалова (отделение оптики Физического института имени П.Н. Лебедева РАН).

**Структура и объем диссертации.** Диссертация изложена на 115 страницах и состоит из введения, трех глав, выводов, списка литературы, содержит 5 таблиц и 72 рисунка.

#### ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность диссертационной работы, указаны цели и задачи исследования, сформулирована научная новизна и практическая значимость полученных результатов.

В **первой главе** представлен обзор по электронному строению и свойствам ионов тербия, церия и сурьмы. Рассмотрены проблема концентрационного тушения люминесценции и спектральные свойства матриц, активированных ионами редкоземельных элементов (РЗЭ). Подробно описаны стеклообразование и

кристаллизация в YAB системе. Указаны области использования разрабатываемого материала.

Во второй главе описаны синтез стекол и подготовка образцов, а также методы исследования их физико-химических свойств.

Синтез образцов. В настоящей работе в качестве объектов исследований выбраны стекла с увеличенным содержанием  $B_2O_3$  по сравнению с хантитоподобным кристаллом  $(Ce, Tb, Y)Al_3(BO_3)_4$ :  $xCe_2O_3-yTb_2O_3-(10-x-y)Y_2O_3-30Al_2O_3-60B_2O_3$ , где  $x = 0 \div 5$  мол. %,  $y = 0 \div 10$  мол. % (табл. 1).

Таблица 1. Составы некоторых синтезированных стекол

№	Состав, мол. %							
	$B_2O_3$	$Al_2O_3$	$Y_2O_3$	$Tb_2O_3$	$Ce_2O_3$	BaO	$Gd_2O_3$	$Sb_2O_3$ сверх 100 %
1	60	30	10	-	-	-	-	-
2	60	30	10	-	-	-	-	0,5
3	60	30	4	5	1	-	-	1
4	60	30	-	9	1	-	-	1
5	60	23	-	6	1	7	3	1
6	60	30	10	-	-	-	-	1
7	60	30	9	1	-	-	-	1
8	60	30	7	-	3	-	-	-
9	60	30	-	7,5	2,5	-	-	-
10	60	30	1	6	3	-	-	3
11	60	30	-	10	-	-	-	-
12	60	30	9,5	-	0,5	-	-	0,5
13	70	15	-	10	5	-	-	5
14	60	30	4	6	-	-	-	1
15	60	30	2	7	1	-	-	1,5
16	60	30	8	1	1	-	-	1
17	60	30	7	2	1	-	-	1
18	70	15	-	10	5	-	-	3
19	60	30	3	6	1	-	-	1

Синтез стекол проводили по стандартной методике. Анализ их спектрально-кинетических свойств позволил выбрать состав стекла, варку которого осуществляли в Pt тиглях объемом  $\approx 300$  мл с бурлением расплава аргоном.

Методы исследования. Термический и рентгенофазовый анализы проводили с использованием термоанализатора STA-449 (Netzsch) и дифрактометра

D2 PHASER (Bruker) соответственно. Плотность стекол определяли методом гидростатического взвешивания. Показатель преломления ( $n_D$ ) измеряли для D линии натрия ( $\lambda = 589,3$  нм) на рефрактометре Аббе NAR-3T.

Для записи спектров поглощения использовали спектрофотометры UV-3600 (Shimadzu) и Varian Cary-500 (Agilent). Спектры люминесценции и возбуждения люминесценции (СВЛ) регистрировали на спектрофлуориметре СДЛ-2 и на спектрально-аналитическом комплексе на базе монохроматора MS 3504i. Кинетику затухания люминесценции исследовали с помощью цифрового осциллографа Tektronix TDS 2022B при возбуждении излучением гармоник лазеров на ИАГ: $\text{Nd}^{3+}$  и сапфире с титаном ( $\Delta t_{\text{имп}} \approx 10$  нс), а также лазера на молекулярном азоте Nitromite Laser LN-100 ( $\Delta t_{\text{имп}} \approx 0,3$  нс). Измерение рентгенолюминесценции проводили на установке, включающей источник излучения (рентгеновская трубка БСВ-21, режим – 30 кВ/7,5 мА), измеряемый образец и детектор светового потока (ФЭУ-28).

**В третьей главе** представлены результаты исследований и их анализ.

На рис. 1 представлены кривые ДСК YAB матрицы состава  $10\text{Y}_2\text{O}_3\text{-}30\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}60\text{B}_2\text{O}_3$  (мол. %) и некоторых активированных стекол. Здесь и далее номера кривых на рисунках 1-5 соответствуют номерам стекол в таблице 1. Введение значительных количеств оксидов церия и тербия вплоть до полного замещения  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , а также добавка  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  не изменяют вида кривых ДСК (рис. 1, кривые 1-4), что косвенно свидетельствует в пользу сохранения структуры стекла. Обработка всех стекол при температурах максимумов экзотермических пиков приводит, по данным РФА, к последовательному формированию бората алюминия и боратов РЗЭ, реагирующих с образованием хантитоподобных двойных боратов.

Существенно расширяет сферу применения хантитоподобных стекол их относительно низкая склонность к кристаллизации, которая может быть еще снижена за счет введения в состав дополнительных компонентов ( $\text{BaO}$  и  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ ), что приводит, согласно ДСК (рис. 1, кривая 5), к увеличению разницы между значениями температуры стеклования и температуры начала первого экзотермического пика:  $s \approx 140$  до  $225$  °С.

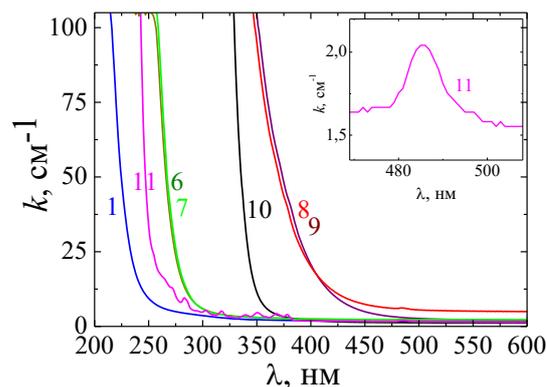
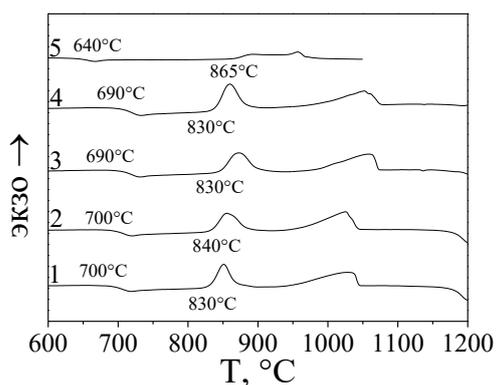


Рис. 1. Кривые ДСК YAB матрицы (1) и активированных стекол (2-5)

Рис. 2. Спектры поглощения YAB матрицы (1) и активированных стекол (6-11)

YAB матрица характеризуется достаточно коротковолновым положением границы фундаментального поглощения (рис. 2, кривая 1) и пригодна для поставленной цели. Легирование матрицы сурьмой (1 мол. %) сопровождается относительно небольшим длинноволновым сдвигом краевого поглощения (рис. 2, кривая 6), обусловленным ионами сурьмы. Добавка к этому стеклу тербия в идентичной концентрации практически не отражается на спектре его УФ поглощения (рис. 2, кривая 7). Отсутствие диффузной полосы поглощения в видимой области спектра позволяет заключить, что практически весь тербий в однолегированном стекле реализуется в форме  $Tb^{3+}$ . Наиболее существенные спектральные изменения наблюдаются при легировании стекла церием:  $\lambda_{гр}$  сдвигается к 370 нм и появляется поглощение в видимой области спектра (рис. 2, кривая 8), что указывает на присутствие кластеров разнозарядных ионов церия. При дополнительном введении в это стекло оксида тербия поглощение в видимой области заметно ослабляется и незначительно возрастает крутизна полосы УФ поглощения (рис. 2, кривая 9). Легирование подобного Se–Tb-содержащего стекла сурьмой сопровождается значительным коротковолновым сдвигом УФ полосы ( $\lambda_{гр} \approx 330$  нм), повышением её крутизны и исчезновением поглощения в видимой области спектра (рис. 2, кривая 10). Спектр высоколегированного Tb стекла (рис. 2, кривая 11) характеризуется слабой абсорбционной полосой при  $\lambda \approx 485$  нм (рис. 2,

вставка), серией полос в УФ области и интенсивным поглощением при  $\lambda$  короче 250 нм. Указанные полосы обусловлены внутриконфигурационными f-f переходами  $Tb^{3+}$  с основного  $^7F_6$  на вышележащие подуровни:  $^5D_4$  ( $\approx 485$  нм),  $^5D_3$ ,  $^5G_6$ ,  $^5L_{10}$  ( $\approx 380$  нм),  $^5G_5$ ,  $^5D_2$ ,  $^5G_4$ ,  $^5L_9$  ( $\approx 370$  нм),  $^5G_3$ ,  $^5L_8$ ,  $^5L_7$ ,  $^5L_6$ ,  $^5G_2$  ( $\approx 350$  нм). Увеличение поглощения при  $\lambda \leq 280$  нм для Tb-содержащего стекла (рис. 2, кривая 11) по сравнению с поглощением матрицы, можно полагать, связано с межконфигурационным переходом ионов  $Tb^{3+}$ .

На рис. 3 изображены спектры люминесценции некоторых из синтезированных стекол. Видно, что YAB матрица характеризуется слабоинтенсивной полосой люминесценции с положением максимума  $\lambda_{max} \approx 440$  нм (рис. 3а, кривая 1). Легирование этого стекла сурьмой сопровождается появлением интенсивной люминесцентной полосы с  $\lambda_{max} \approx 430$  нм, полуширина которой при  $\lambda_{exc} = 270$  нм составляет  $\approx 300$  нм (рис. 3а, кривая 6). Интенсивность этой полосы, характерной для люминесценции  $Sb^{3+}$ , достигает максимума при концентрации  $Sb_2O_3$  равной 1 мол. %. Дополнительное легирование Sb-содержащего стекла церием ведёт к замене описанной полосы люминесценции на более узкую и более коротковолновую полосу (рис. 3а, кривая 12), форма и положение которой практически не зависит от  $\lambda_{exc}$ . Этот спектр характерен для люминесценции  $Ce^{3+}$ , а полоса люминесценции обусловлена 5d-4f переходом. Спектры люминесценции  $Tb^{3+}$  в Tb-Sb- и Ce-Tb-Sb-содержащих стеклах идентичны при сканировании  $\lambda_{exc}$  в области 270-390 нм (рис. 3б). Относительные интенсивности люминесценции ионов  $Sb^{3+}$  и  $Ce^{3+}$  в соактивированных стеклах снижаются с ростом соотношения Tb/Sb и Tb/Ce и для исследованного концентрационного ряда существенно уступают интенсивности люминесценции ионов  $Tb^{3+}$ . Следует отметить, что при увеличении концентрации  $Tb_2O_3$  с 1 до 10 мол. % в пересчете на одинаковую долю поглощённых квантов интенсивность люминесценции снижается не более, чем на 18 %. Полосы люминесценции соответствуют внутриконфигурационным

переходам  $Tb^{3+}$ :  ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_6$  ( $\approx 490$  нм),  ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$  ( $\approx 545$  нм),  ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_4$  ( $\approx 585$  нм),  ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_3$  ( $\approx 620$  нм).

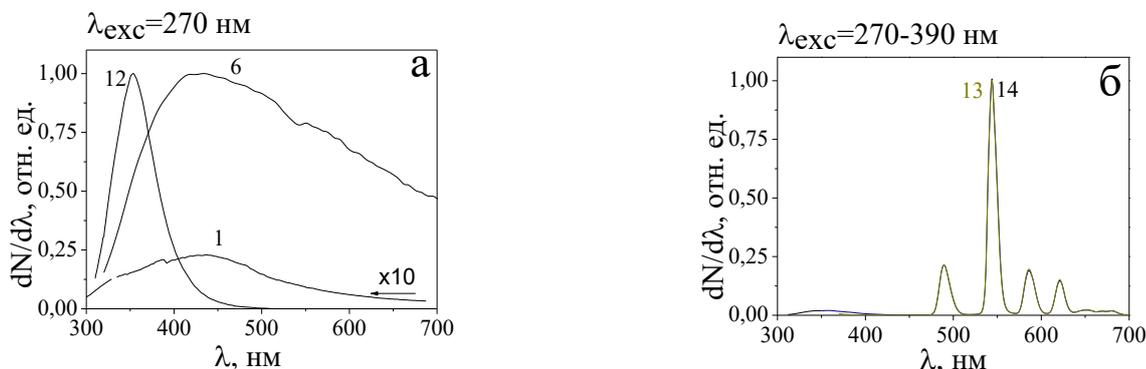


Рис. 3. Спектры люминесценции: а – YAB матрицы (1), активированного  $Sb_2O_3$  стекла (6) и соактивированного  $Ce_2O_3$  и  $Sb_2O_3$  стекла (12); б – стекло, соактивированных Ce–Tb–Sb (13) и Tb–Sb (14)

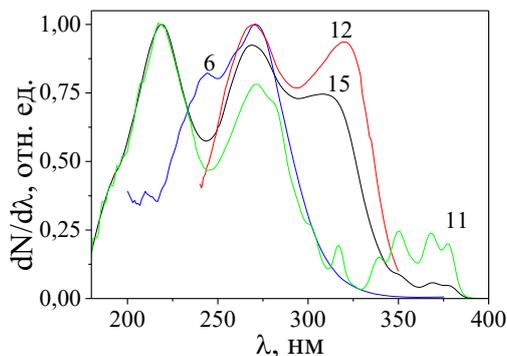


Рис. 4. Спектры возбуждения люминесценции YAB стекло, активированных  $Sb^{3+}$  (6),  $Tb^{3+}$  (11),  $Ce^{3+}/Sb^{3+}$  (12) и  $Tb^{3+}/Ce^{3+}/Sb^{3+}$  (15)

На рис. 4 изображены СВЛ ряда синтезированных стекол при длинах волны регистрации ( $\lambda_{\text{рег}}$ ), соответствующих максимумам люминесцентных полос (рис. 3). Видно, что СВЛ Sb-содержащего стекла характеризуется широкой структурной полосой возбуждения с  $\lambda_{\text{max}} \approx 230$  и 270 нм (рис. 4, кривая 6), которая обусловлена поглощением  $Sb^{3+}$ . Люминесценция Ce–Sb-содержащего стекла возбуждается в широкой двугорбой полосе с  $\lambda_{\text{max}} \approx 270$  и 320 нм (рис. 4, кривая 12), при этом полоса возбуждения при  $\lambda = 320$  нм связана с  $4f-5d$  переходом  $Ce^{3+}$ . Tb-содержащее стекло характеризуется серией узких слабоинтенсивных полос возбуждения люминесценции в области 300–385 нм и интенсивными широкими полосами с  $\lambda_{\text{max}} \approx 220$  и 270 нм (рис. 4, кривая 11), которые обусловлены соответственно внутри- и

межконфигурационными переходами ионов  $Tb^{3+}$ . Полосы возбуждения люминесценции ионов  $Ce^{3+}$  и  $Sb^{3+}$  наблюдаются и в СВЛ ионов  $Tb^{3+}$  для стекла, легированного Ce, Tb и Sb (рис. 4, кривая 15). При этом относительная интенсивность широких полос возбуждения люминесценции ионов  $Tb^{3+}$  изменяется пропорционально концентрации соответствующих легирующих элементов.

На рис. 5 представлены кривые затухания фотолюминесценции  $Tb^{3+}$  для УАВ стекол при возбуждении через ионы  $Ce^{3+}$ . При сканировании  $\lambda_{rec}$  по спектру люминесценции  $Tb^{3+}$  какого-либо изменения параметров процесса затухания не наблюдается. Затухание люминесценции ионов  $Tb^{3+}$  в однолегированном стекле описывается экспоненциальной функцией с постоянной  $\tau \approx 2,6$  мс, которая практически не изменяется с увеличением  $Tb_2O_3$  от 1 до 10 мол. %. Введение в это стекло значительных концентраций оксидов Ce либо Sb сопровождается заметным сокращением  $\tau$  при незначительном отклонении закона затухания от экспоненциального.

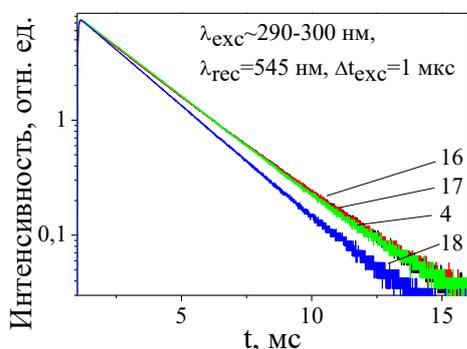


Рис. 5. Кинетика затухания люминесценции для стекол составов 4, 16-18

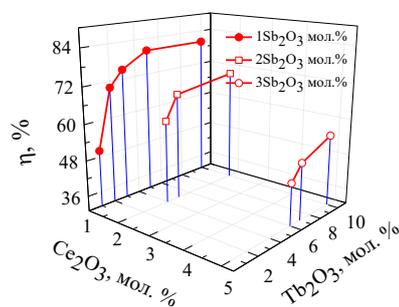


Рис. 6. Зависимость квантового выхода люминесценции  $Tb^{3+}$  от концентрации оксидов Ce и Tb при фиксированной концентрации оксида Sb ( $\lambda_{exc} = 310$  нм)

На рис. 6 изображена зависимость квантового выхода люминесценции ( $\eta$ ) исследованных стекол от концентраций оксидов церия и тербия. Видно, что максимальное значение  $\eta$  достигается при концентрации (мол. %)  $Tb_2O_3 \geq 5$ ,  $Ce_2O_3 \approx 1$ ,  $Sb_2O_3 \approx 1$ . С увеличением концентрации оксидов, как Ce, так и Sb значение  $\eta$  снижается. Рассчитаны коэффициенты ветвления люминесценции для

наиболее интенсивных переходов  ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_6$  ( $\lambda \approx 490$  нм),  ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$  ( $\lambda \approx 545$  нм),  ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_4$  ( $\lambda \approx 585$  нм) и  ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_3$  ( $\lambda \approx 620$  нм)  $Tb^{3+}$ , которые составляют 15, 57, 14 и 9 % соответственно.

Исследована устойчивость к фотоокислению при облучении стекол лазерными моноимпульсами (5 мин,  $\lambda = 266$  нм,  $\Delta t_{\text{имп}} = 10$  нс, частота повторения 15 Гц, плотность мощности  $3 \times 10^7$  Вт/см<sup>2</sup>). Так как уменьшение интенсивности сенсibilизированной люминесценции  $Tb^{3+}$  не превысило 20 %, можно характеризовать эти стекла как обладающие достаточно высокой стойкостью соактиваторов к фотоокислению.

Таблица 2. Параметры Джадда-Офельта для  $Tb^{3+}$  в YAB стеклах

Состав стекла, мол. %	$\Omega_i, \text{см}^2$		
	$\Omega_2$	$\Omega_4$	$\Omega_6$
6Tb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -4Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -30Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -60B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> и 1Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> сверх 100 %	$5,45 \times 10^{-20}$	$2,82 \times 10^{-20}$	$3,76 \times 10^{-20}$
1Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -6Tb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -3Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -30Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -60B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> и 1Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> сверх 100 %	$4,99 \times 10^{-20}$	$2,18 \times 10^{-20}$	$3,51 \times 10^{-20}$

Значения рассчитанных по методу Джадда-Офельта параметров интенсивности для  $Tb^{3+}$  в YAB стеклах представлены в таблице 2. Совпадение величин параметров  $\Omega_i$  для обоих стекол в пределах погрешности расчета позволяет заключить, что введение  $Ce^{3+}$  не оказывает существенного влияния на положение лигандов вокруг ионов тербия. С учетом вышеизложенных фактов это свидетельствует о том, что в исследуемых хантитоподобных стеклах практически отсутствуют связи Tb–O–Ce, т.е. полиэдры, образованные ионами РЗЭ, не имеют общих вершин, несмотря на неупорядоченную структуру матрицы. Эти данные согласуются с полученными с помощью люминесцентных методов анализа результатами для стекол, активированных ионами  $Sm^{3+}$ . Изолированные полиэдры РЗЭ – характерная особенность структуры хантита, которая, очевидно, сохраняется в хантитоподобном стекле.

Обнаружено, что при облучении рентгеновским излучением YAB стекла, соактивированные  $Ce^{3+}$  и  $Tb^{3+}$ , люминесцировали в зеленой области спектра.

Изменение концентрации соактиваторов и  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ , а также частичная замена  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{V}_2\text{O}_3$  на  $\text{PbO}$ ,  $\text{BaO}$ ,  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  и  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  позволили повысить коэффициент поглощения рентгеновского излучения и достичь энергетического выхода  $\approx 30\%$  по отношению к монокристаллу  $\text{CdWO}_4$ , который широко применяется в рентгеновской технике и интроскопии.

Согласно полученным результатам для синтеза оптически однородных стекол, близких к оптимальному для визуализации УФ, нами выбран состав  $1\text{Ce}_2\text{O}_3$ - $6\text{Tb}_2\text{O}_3$ - $3\text{Y}_2\text{O}_3$ - $30\text{Al}_2\text{O}_3$ - $60\text{V}_2\text{O}_3$  и  $1\text{Sb}_2\text{O}_3$  сверх 100 % (мол. %). С учетом данных о превращениях в шихте эмпирически установлен режим предварительного спекания шихты для уменьшения ее потерь при засыпках, а также значения температур для таких технологических операций как засыпка шихты, варка и выработка стекломассы. Проведены варки с бурлением расплава аргоном в платиновых тиглях малого объема (300 мл). Установлено, что полученные образцы оптически однородны, обладают бессвильностью класса Б 1 категории и пузырностью класса А (3 шт/кг) категории 1а (ГОСТ 23136-93).

## ВЫВОДЫ

1. Получены близкие по составу к хантитоподобному кристаллу  $(\text{Ce}, \text{Tb}, \text{Y})\text{Al}_3(\text{BO}_3)_4$  стекла, люминесцирующие в зелено-желтой области спектра. Осуществлен подбор концентрации  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  для восстановления ионов  $\text{Ce}^{4+}$  при синтезе до люминесцирующего состояния +3.
2. Установлено, что люминесценция  $\text{Tb}^{3+}$  в используемой матрице практически не подвержена концентрационному тушению. Предельный квантовый выход сенсibilизированной люминесценции  $\text{Tb}^{3+}$  в исследованных стеклах достигает  $\approx 80\%$  при содержании ионов активатора  $N_{\text{Tb}} \approx 2 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$  (6 мол. %  $\text{Tb}_2\text{O}_3$ ). Обнаружено, что во всех исследованных стеклах коэффициенты ветвления люминесценции для наиболее интенсивных переходов  ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_6$  ( $\lambda \approx 490 \text{ нм}$ ),  ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_5$  ( $\lambda \approx 545 \text{ нм}$ ),  ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_4$  ( $\lambda \approx 585 \text{ нм}$ ) и  ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_3$  ( $\lambda \approx 620 \text{ нм}$ )  $\text{Tb}^{3+}$  составляют 15, 57, 14 и 9 % соответственно.

3. Рассчитаны параметры Джадда-Офельта для ионов  $Tb^{3+}$  в иттрий-алюмооборотных стеклах, соактивированных  $Ce^{3+}$  и  $Tb^{3+}$  и активированных только  $Tb^{3+}$ . Получены следующие значения:  $\Omega_2 = 5,45 \times 10^{-20}$ ,  $\Omega_4 = 2,82 \times 10^{-20}$ ,  $\Omega_6 = 3,76 \times 10^{-20} \text{ см}^2$  для первого стекла и  $\Omega_2 = 4,99 \times 10^{-20}$ ,  $\Omega_4 = 2,18 \times 10^{-20}$ ,  $\Omega_6 = 3,51 \times 10^{-20} \text{ см}^2$  для второго. Введение  $Ce^{3+}$ , как показано, практически не отражается на характере связей между ионами активатора  $Tb^{3+}$  и окружающими их лигандами.
4. Установлено, что исследованные стекла характеризуются стойкостью соактиваторов к фотоокислению: при их облучении в течение 5 мин лазерными моноимпульсами с  $\lambda = 266 \text{ нм}$ ,  $\Delta t_{\text{имп}} = 10 \text{ нс}$ , частотой повторения 15 Гц и плотностью мощности  $3 \times 10^7 \text{ Вт/см}^2$  уменьшение интенсивности сенсibilизированной люминесценции  $Tb^{3+}$  не превышает 20 %.
5. Показано, что соактивированные  $Ce^{3+}$  и  $Tb^{3+}$  иттрий-алюмооборотные стекла благодаря возможности полного поглощения излучения с  $\lambda \leq 315 \text{ нм}$  в слое толщиной  $\approx 100 \text{ мкм}$ , эффективной сенсibilизированной люминесценции  $Tb^{3+}$  (до 10 мол. %) и фотостойкости, могут быть использованы для разработки преобразователей УФ излучения в зелено-желтую область спектра.
6. Впервые обнаружена рентгенолюминесценция хантитоподобных иттрий-алюмооборотных стекол в зелено-желтом диапазоне спектра при частичной замене  $Y_2O_3$  на  $Ce_2O_3$  и  $Tb_2O_3$ , а также стекло, дополнительно содержащих  $PbO$ ,  $BaO$ ,  $Gd_2O_3$  и  $Ga_2O_3$ . Благодаря подбору состава стекол достигнута энергетическая эффективность конверсии рентгеновского излучения в световое  $\approx 30 \%$  по отношению к монокристаллическому  $CdWO_4$ .
7. Разработана методика варки и выработки стекол (мол. %)  $1Ce_2O_3-6Tb_2O_3-3Y_2O_3-30Al_2O_3-60B_2O_3$ , содержащих 1 %  $Sb_2O_3$  сверх 100 % основного состава, при температурах ниже  $1500^\circ\text{C}$  и с бурлением расплава аргоном в платиновых тиглях объемом 0,3 л для получения образцов оптического качества.

## Цитируемая литература

1. Auzel F., Goldner P. Towards rare-earth clustering control in doped glasses // *Optical Materials*. 2001. V. 16. P. 93-103.
2. Malashkevich G.E., Sigaev V.N., Golubev N.V. et al. Spectroscopic properties of Sm-containing yttrium-aluminoborate glasses and analogous huntite-like polycrystals // *Materials Chemistry and Physics*. 2012. V. 137. P. 48-54.
3. Леонюк Н.И., Леонюк Л.И. Кристаллохимия безводных боратов. Москва: МГУ, 1983. 215 с.
4. Малашкевич Г.Е., Семкова Г.И., Ступак А.П., Суходолов А.В. Кварцевые геле-стекла с высокой эффективностью сенсбилизации люминесценции в системе  $Ce^{3+}-Tb^{3+}$  // *Физика твёрдого тела*. 2004. Т. 46, вып. 8. С. 1386-1392.

## Публикации по теме диссертации

1. Малашкевич Г.Е., Голубев Н.В., Мамаджанова Е.Х., **Зиятдинова М.З.**, Сигаев В.Н., Суходола А.А., Хотченкова Т.Г., Прусова И.В., Сергеев И.И. Оксидное стекло с минимальным расстоянием 0,67 нм между редкоземельными активаторами // *Стекло и керамика*. 2013. № 4. С. 33-34.
2. **Зиятдинова М.З.**, Голубев Н.В., Игнатьева Е.С., Охримчук А.Г., Хотченкова Т.Г., Сигаев В.Н. Спектроскопические свойства иттрийлюмоборатных стекол, активированных ионами церия и тербия // *Стекло и керамика*. 2015. №10. С. 17-20.
3. Патент РФ 2014100820/03, 10.01.2014. Малашкевич Г.Е., Сигаев В.Н., Голубев Н.В., Ковгар В.В., **Зиятдинова М.З.** Люминесцирующее стекло // Патент РФ 2548638 2015 Бюл. 11.
4. **Зиятдинова М.З.**, Голубев Н.В., Сигаев В.Н. Процессы в шихте при варке стекла близкого по составу хантитоподобному кристаллу  $YAl_3(BO_3)_4$  // *Успехи в химии и химической технологии МКХТ-2013: сб. науч. тр. – М.: Изд-во РХТУ им. Д.И. Менделеева*, 2013. Т. 27. №5. С. 34-39.
5. **Ziyatdinova M.**, Golubev N., Malashkevich G., Mamadzhanova E., Sigaev V. Synthesis and spectral-luminescent properties of huntite-like glasses co-doped with Ce, Tb

and Sb // The 8th International Conference on Borate Glasses, Crystals and Melts and The international Conference on Phosphate Glasses. 30.06 – 04.07.2014. Pardubice, Czech Republic, P. 152.

6. **Зиятдинова М.З.**, Голубев Н.В., Малашкевич Г.Е., Сигаев В.Н. Спектральные характеристики и перспективы использования иттрий-алюмооборатных стекол, соактивированных ионами Се, Тб и Sb // Научно-практическая конференция «Оптико-электронные комплексы наземного и космического базирования». 25-26.09.2014. Сборник тезисов докладов, Лыткарино, Россия. С. 149.

7. **Зиятдинова М.З.**, Голубев Н.В., Сигаев В.Н., Малашкевич Г.Е. Синтез и оптические свойства иттрий-алюмооборатных стекол, соактивированных редкими землями // Успехи в химии и химической технологии МКХТ-2014: сб. науч. тр. – М.: Изд-во РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2014. Т. 28. №8. С. 50-53.

8. Гижа С.С., **Зиятдинова М.З.**, Голубев Н.В., Малашкевич Г.Е., Сигаев В.Н., Масалов А.В., Турьянский А.Г., Пиршин И.В.. Иттрий-алюмооборатные стекла, соактивированные ионами редких земель, как перспективный материал для регистрации рентгеновского излучения // Всероссийская конференция «Импульсная Сильноточная и Полупроводниковая Электроника – 2015». 27-28.05.2015. Москва, Россия. С. 64-66.

9. **Зиятдинова М.З.**, Голубев Н.В., Малашкевич Г.Е., Сигаев В.Н., Масалов А.В., Турьянский А.Г., Гижа С.С., Пиршин И.В. Рентгенолюминесценция иттрий-алюмооборатных стекол, соактивированных ионами редких земель // Успехи в химии и химической технологии МКХТ-2015: сб. науч. тр. – М.: Изд-во РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2015. Т. 29. №7. С. 23-25.

10. **Зиятдинова М.З.**, Голубев Н.В., Игнатъева Е.С., Сигаев В.Н., Хотченкова Т.Г. Параметры Джадда-Офельта активированных Tb<sup>3+</sup> стекол системы Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> // Успехи в химии и химической технологии МКХТ-2015: сб. науч. тр. – М.: Изд-во РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2015. Т. 29. №7. С. 26-28.

11. Малашкевич Г.Е., Ковгар В.В., Хотченкова Т.Г., Акиншев К.А., Суходола А.А., Сигаев В.Н., Голубев Н.В., **Зиятдинова М.З.** Спектрально-люминесцентные свойства Sb-содержащих хантитоподобных стекол // V конгресс

- физиков Беларуси. 27-30.10.2015. Сборник научных трудов, Минск: Ковчег. С. 37-38.
12. Malashkevich G.E., Kouhar V.V., Khodasevich I.A., Sukhodola A.A., Sigaev V.N., Golubev N.V., **Ziyatdinova M.Z.**, Pestryakov E.V. Luminescent and laser properties of Yb-containing huntite-like glasses // XVI International Feofilov Symposium (IFS'XVI). 9-13.11.2015. Saint Petersburg, Russia. P. 79-80.
13. **Зиятдинова М.З.**, Шкуратко А.С., Голубев Н.В., Гижа С.С., Масалов А.В., Турьянский А.Г., Пиршин И.В., Сигаев В.Н. О рентгенолюминесценции хантитоподобных стекол // Второй междисциплинарный молодежный научный форум с международным участием «Новые материалы». 01-04.06.2016. Сочи, Россия. С. 106.
14. **Ziyatdinova M.Z.**, Golubev N.V., Sigaev V.N., Khottchenkova T.G., Masalov A.V., Turyanskiy A.G., Gizha S.S., Pirshin I.V. Yttrium-aluminoborate glasses containing Tb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for visualization of UV and X-ray radiation // International Scientific Conference Science of the Future. 19-23.09.2016. Kazan, Russia. P. 58-59.
15. **Зиятдинова М.З.**, Шкуратко А.С., Голубев Н.В., Гижа С.С., Масалов А.В., Турьянский А.Г., Пиршин И.В., Сигаев В.Н. Иттрий-алюмооборатные стекла для детектирования рентгеновского излучения // 15-я Международная научная конференция «Материалы нано-, микро-, оптоэлектроники и волновой оптики: физические свойства и применение». 11-14.10.2016. Саранск, Россия. С. 113.
16. Malashkevich G.E., Kouhar V.V., Pestryakov E.V., Merzliakov M.A., Sigaev V.N., Golubev N.V., **Ziyatdinova M.Z.** Lasing on huntite-like glass activated with Yb<sup>3+</sup> ions // International Conference on Coherent and Nonlinear Optics (ICONO), Conference on Lasers, Applications, and Technologies (LAT). 26-30.09.2016. Minsk, Belarus. P. 51.
17. Шкуратко А.С., **Зиятдинова М.З.**, Голубев Н.В., Сигаев В.Н., Хотченкова Т.Г., Малашкевич Г.Е., Масалов А.В., Турьянский А.Г., Гижа С.С., Пиршин И.В. Влияние состава активированных иттрийалюмооборатных стекол на их рентгенолюминесценцию // Успехи в химии и химической технологии МКХТ-2016: сб. науч. тр. – М.: Изд-во РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2016. Т. 30. №7. С. 131-133.

Заказ №

Объем 1 п.л.

Тираж 100 экз.

---

Издательский центр РХТУ им. Д.И. Менделеева