



На правах рукописи

Зиятдинова Мариям Зиннуровна

**Синтез и спектральные свойства
иттрий-алюмоборатных стекол,
активированных ионами церия, тербия
и сурьмы**

Специальность 05.17.11 – Технология силикатных и тугоплавких
неметаллических материалов

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва – 2019

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 технических наук
Сахаров Вячеслав Васильевич,
главный научный сотрудник АО «ВНИИХТ»

кандидат химический наук
Сычева Галина Александровна
и.о. заместителя заведующего Лабораторией
строения и свойств стекла Института химии
силикатов РАН им. И.В. Гребенщикова

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

Защита состоится «__» _____ 2019 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 «_____» _____ 2019 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 самотушения 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 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 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 ΔE между метастабильным и ближайшим к нему нижним состоянием более 8000 см^{-1} . В этом отношении особый интерес представляет Tb^{3+} , для которого ΔE в основном люминесцентном переходе $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_j$ составляет $\approx 14700 \text{ см}^{-1}$. Эффективным сенсibilизатором Tb^{3+} выступает Ce^{3+} [4], повышающий, как известно, радиационно-оптическую стойкость стекла. Таким образом, соактивированные Ce^{3+} и 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 Ce^{3+} и 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 Ce^{3+} и Tb^{3+} ;
2. изучение спектрально-люминесцентных характеристик полученных стекол и их устойчивости к УФ излучению;
3. установление зависимости квантового выхода сенсibilизированной люминесценции Tb^{3+} от концентрации Ce^{3+} и 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 Ce^{3+} , Tb^{3+} или Sb^{3+} при возбуждении УФ излучением. Установлено, что концентрационное тушение люминесценции ионов Ce^{3+} и Sb^{3+} в синтезированных стеклах относительно слабое, а для Tb^{3+} , вплоть до 10 мол. %, оно практически отсутствует. Обнаружена миграция возбуждений с Ce^{3+} на Tb^{3+} и с ионов Sb^{3+} на оба редкоземельных иона в стекле, содержащем Sb^{3+} , Ce^{3+} и 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 Tb^{3+} . Рассчитаны параметры интенсивности Tb^{3+} согласно теории Джадда-Офельта. Впервые показано, что соактивированные Ce^{3+} и Tb^{3+} иттрий-алюмоборатные 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 ≈ 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 ≈ 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-алюмоборатных 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 8th 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 фотолюминесцентных 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 ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	Tb ₂ O ₃	Ce ₂ O ₃	BaO	Gd ₂ O ₃	Sb ₂ O 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 ≈ 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:Nd³⁺ 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 Y_2O_3 , а также добавка Sb_2O_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 (BaO и Gd_2O_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.

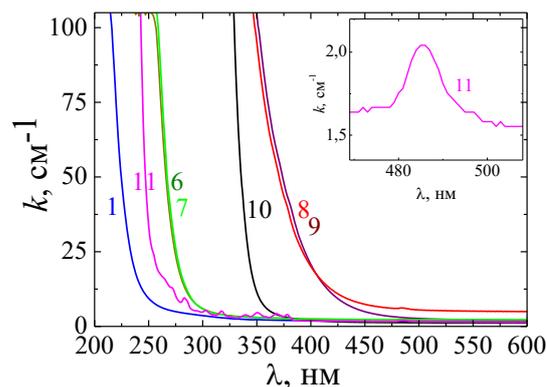
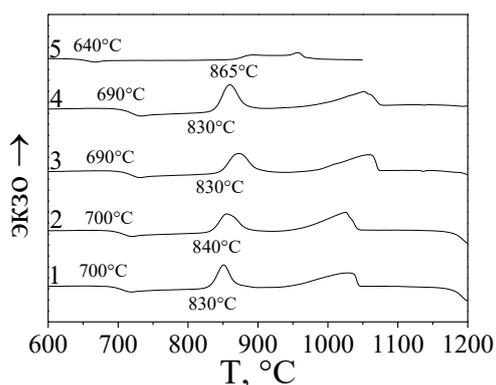


Рис. 1. Кривые ДСК YAB матрицы (1) и активированных стекол (2-5)

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 Ce–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 λ короче 250

нм. Указанные полосы обусловлены внутриконтинуальными f-f переходами Tb^{3+} с основного 7F_6 на вышележащие подуровни: 5D_4 (≈ 485 нм), 5D_3 , 5G_6 , $^5L_{10}$ (≈ 380 нм), 5G_5 , 5D_2 , 5G_4 , 5L_9 (≈ 370 нм), 5G_3 , 5L_8 , 5L_7 , 5L_6 , 5G_2 (≈ 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 межконтинуальным 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 ≈ 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 λ_{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 λ_{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 внутриконтинуальным переходам Tb^{3+} : $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$ (≈ 490 нм), $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ (≈ 545 нм), $^5D_4 \rightarrow ^7F_4$ (≈ 585 нм), $^5D_4 \rightarrow ^7F_3$ (≈ 620 нм).

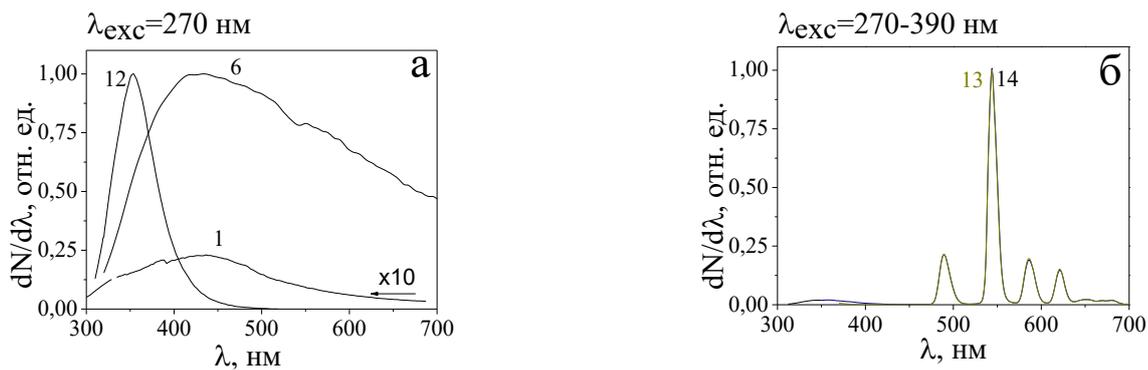


Рис. 3. Спектры люминесценции: а – YAB матрицы (1), активированного Sb_2O_3 стекла (6) и соактивированного Ce_2O_3 и Sb_2O_3 стекла (12); б – стекло, соактивированных Ce–Tb–Sb (13) и Tb–Sb (14)

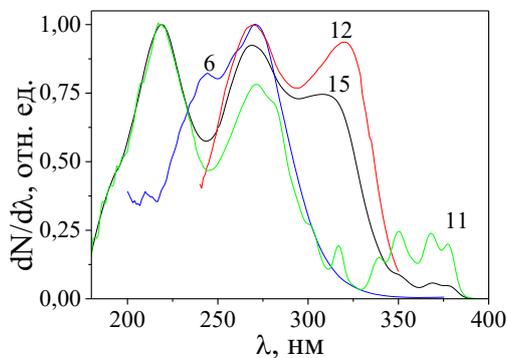


Рис. 4. Спектры возбуждения люминесценции YAB стекло, активированных Sb^{3+} (6), Tb^{3+} (11), $\text{Ce}^{3+}/\text{Sb}^{3+}$ (12) и $\text{Tb}^{3+}/\text{Ce}^{3+}/\text{Sb}^{3+}$ (15)

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 Се, Тб 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 λ_{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 Се либо Sb сопровождается заметным сокращением τ при незначительном отклонении закона затухания от экспоненциального.

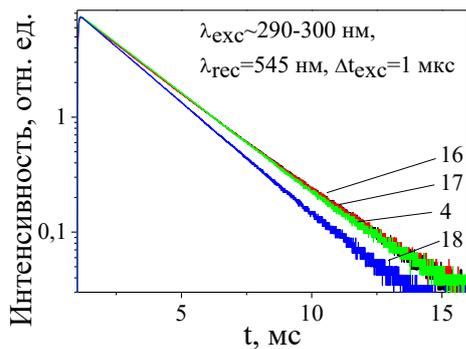


Рис. 5. Кинетика затухания люминесценции для стекол составов 4, 16-18

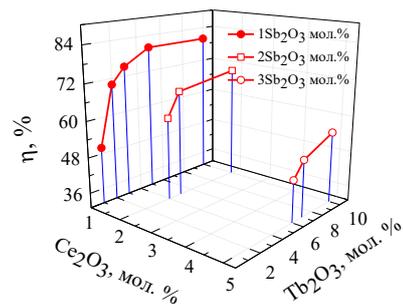


Рис. 6. Зависимость квантового выхода люминесценции Tb^{3+} от концентрации оксидов Се и Тб при фиксированной концентрации оксида Sb ($\lambda_{exc} = 310$ нм)

На рис. 6 изображена зависимость квантового выхода люминесценции (η) исследованных стекол от концентраций оксидов церия и тербия. Видно, что максимальное значение η достигается при концентрации (мол. %) $Tb_2O_3 \geq 5$, $Ce_2O_3 \approx 1$, $Sb_2O_3 \approx 1$. С увеличением концентрации оксидов, как Се, так и Sb значение η 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, $\Delta t_{имп} = 10$ нс, частота повторения 15 Гц, плотность мощности 3×10^7 Вт/см²). 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. %	$\Omega_i, \text{см}^2$		
	Ω_2	Ω_4	Ω_6
6Tb ₂ O ₃ -4Y ₂ O ₃ -30Al ₂ O ₃ -60B ₂ O ₃ и 1Sb ₂ O ₃ сверх 100 %	$5,45 \times 10^{-20}$	$2,82 \times 10^{-20}$	$3,76 \times 10^{-20}$
1Ce ₂ O ₃ -6Tb ₂ O ₃ -3Y ₂ O ₃ -30Al ₂ O ₃ -60B ₂ O ₃ и 1Sb ₂ O ₃ 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 Ω_t 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 Sb_2O_3 , а также частичная замена Al_2O_3 и

B_2O_3 на PbO , BaO , Gd_2O_3 и Ga_2O_3 позволили повысить коэффициент поглощения рентгеновского излучения и достичь энергетического выхода $\approx 30\%$ по отношению к монокристаллу $CdWO_4$, 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 $1Ce_2O_3$ - $6Tb_2O_3$ - $3Y_2O_3$ - $30Al_2O_3$ - $60B_2O_3$ и $1Sb_2O_3$ 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 $(Ce, Tb, Y)Al_3(BO_3)_4$ стекла, люминесцирующие в зелено-желтой области спектра. Осуществлен подбор концентрации Sb_2O_3 для восстановления ионов Ce^{4+} при синтезе до люминесцирующего состояния $+3$.
2. Установлено, что люминесценция Tb^{3+} в используемой матрице практически не подвержена концентрационному тушению. Предельный квантовый выход сенсibilизированной люминесценции Tb^{3+} в исследованных стеклах достигает $\approx 80\%$ при содержании ионов активатора $N_{Tb} \approx 2 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$ (6 мол. % Tb_2O_3). Обнаружено, что во всех исследованных стеклах коэффициенты ветвления люминесценции для наиболее интенсивных переходов ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_6$ ($\lambda \approx 490 \text{ нм}$), ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ ($\lambda \approx 545 \text{ нм}$), ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_4$ ($\lambda \approx 585 \text{ нм}$) и ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_3$ ($\lambda \approx 620 \text{ нм}$) 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-алюмоборатные 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-алюмоборатных стекол в зелено-желтом диапазоне спектра при частичной замене Y_2O_3 на Ce_2O_3 и Tb_2O_3 , а также стекол, 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.%) $1\text{Ce}_2\text{O}_3\text{-}6\text{Tb}_2\text{O}_3\text{-}3\text{Y}_2\text{O}_3\text{-}30\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}60\text{B}_2\text{O}_3$, содержащих 1 % Sb_2O_3 сверх 100 % основного состава, при температурах ниже 1500°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. **Зиятдинова М.З.**, Голубев Н.В., Игнатьева Е.С., Охримчук А.Г., Хотченкова Т.Г., Сигаев В.Н. Спектроскопические свойства итрийалюмоборатных стекол, активированных ионами церия и тербия // *Стекло и керамика*. 2015. №10. С. 17-20.

2. Lorenzi R., Golubev N.V., **Ziyatdinova M.Z.**, Jary V., Babin V., Malashkevich G.E., Paleari A., Sigaev V.N., Fasoli M., Nikl M. Radio- and photoluminescence properties of Ce/Tb co-doped glasses with huntite-like composition // *Optical Materials*. - 2018. - Т. 78. - С. 247 – 252.

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-алюмооборотных стекол, соактивированных ионами Се, Тб и Sb // Научно-практическая конференция «Опτικο-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-алюмооборотных 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-алюмооборотные 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-алюмооборотных 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 Tb³⁺ стекол системы Y₂O₃-Al₂O₃-B₂O₃ // 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., Гижга 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 Tb₂O₃, Ce₂O₃ and Sb₂O₃ 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., Гижга 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 Yb³⁺ 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., Гижга С.С., Пиршин И.В. Влияние состава активированных иттрий-алюмооборатных 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