

На правах рукописи

МАМАДЖАНОВА ЕВГЕНИЯ ХУСЕЙНОВНА

СПЕКТРАЛЬНО-КИНЕТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АКТИВИРОВАННЫХ
РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫМИ ЭЛЕМЕНТАМИ СТЕКОЛ СИСТЕМЫ
 $Y_2O_3-Al_2O_3-B_2O_3$ И ПОЛИКРИСТАЛЛОВ СО СТРУКТУРОЙ ХАНТИТА

Специальность 05.17.11 – Технология силикатных и тугоплавких
неметаллических материалов

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва – 2012

Работа выполнена в Российском химико-технологическом университете имени Д.И. Менделеева на кафедре «Химическая технология стекла и ситаллов»

Научный руководитель:

доктор химических наук, профессор Сигаев Владимир Николаевич,
РХТУ им. Д.И. Менделеева, профессор кафедры «Химическая технология
стекла и ситаллов»

Официальные оппоненты:

Доктор химических наук, профессор Минаев Виктор Семенович,
ЗАО «НИИ материаловедения», г. Зеленоград

Кандидат технических наук, доцент Молев Владимир Иванович,
Московский государственный университет приборостроения и информатики
(МГУПИ), директор филиала в г. Лыткарино

Ведущая организация – Научно-исследовательский физико-химический
институт им. Л.Я. Карпова

Защита состоится 14 мая 2012 года в 17 часов на заседании диссертационного
совета Д 212.204.12 в РХТУ им. Д.И. Менделеева (125047, г. Москва, Миусская
пл., д. 9) в конференц-зале.

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-библиотечном центре
РХТУ им. Д.И. Менделеева.

Автореферат диссертации разослан _____ апреля 2012 г.

Ученый секретарь диссертационного совета
Д 212.204.12, д.т.н.

Н.А. Макаров

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Стекла и кристаллы, активированные ионами редкоземельных элементов (РЗЭ), широко используются в лазерной технике, интегральной и волоконной оптике, для производства люминофоров. Применению их часто препятствует тенденция ионов РЗЭ к кластеризации, т.е. уменьшению расстояния между активными ионами, что приводит к усилению концентрационного тушения, ухудшению эффективности люминесценции и, как следствие, накладывает ограничения на содержание РЗЭ в матрице.

Кристаллы $REAl_3(BO_3)_4$ ($RE = Y, Nd, Sm, Eu, Tb$ и др.) со структурой хантита характеризуются низкой эффективностью кросс-релаксационных и кооперативных процессов тушения люминесценции, обусловленных большим расстоянием между соседними ионами РЗЭ ($\approx 0,6$ нм). Разработке на их основе лазерных материалов и люминофоров посвящено значительное количество работ. Однако поиск как новых люминофоров, имеющих высокую яркость, квантовый выход и светоотдачу, так и лазерных систем с требуемыми энергетическими, спектральными и пространственными характеристиками по-прежнему не теряет своей актуальности. Перспективными материалами для этого являются хантитоподобные порошковые кристаллические и стеклообразные среды, активированные ионами РЗЭ, в частности, Sm^{3+} и Eu^{3+} , которые проявляют интенсивную люминесценцию в оранжево-красной области спектра. Хотя люминесценции ионов Eu^{3+} в различных кристаллических и стеклообразных матрицах (в отличие от ионов Sm^{3+}) посвящено большое число исследований, вынужденное излучение ионов Eu^{3+} в неорганических порошках и, в частности, в хантитах не наблюдалось.

Кристаллы $REAl_3(BO_3)_4$ характеризуются инконгруэнтным характером плавления и высокой склонностью расплава к стеклованию. Однако процессы синтеза и свойства хантитоподобных стекол ранее практически не изучались, несмотря на естественное предположение о сходстве их ближнего порядка со своим кристаллическим «аналогом». В связи с этим актуальными представляются синтез и исследование спектрально-кинетических свойств стекол, близких по химическому составу к хантитоподобному кристаллу $REAl_3(BO_3)_4$. В этом отношении особый интерес представляют активированные Sm^{3+} стекла системы $Y_2O_3-Al_2O_3-B_2O_3$ (YAB). Вследствие сильного кросс-релаксационного тушения люминесценции ионов Sm^{3+} и небольшой величины сил осцилляторов «рабочих» переходов они долгое время не пользовались

вниманием разработчиков лазерных материалов. Однако появление мощных светодиодов, излучающих в фиолетовой области спектра, инициировало интерес к использованию ионов Sm^{3+} , характеризующихся отсутствием наведенного поглощения из метастабильного состояния, в качестве активатора лазерных сред. Перечисленные особенности ионов Sm^{3+} делают их также удобной моделью для изучения механизмов взаимодействия и пространственного распределения активатора в стеклообразных матрицах, позволяя оценить перспективность последних для активирования разными РЗЭ.

Цель работы. Разработка хантитоподобных стекол в системе $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$, характеризующихся люминесценцией в оранжево-красной области спектра и высокими значениями квантового выхода. Установление взаимосвязи между его величиной и концентрацией Sm^{3+} в хантитоподобных стеклах и поликристаллах того же состава, а также определение макро- и микропараметров взаимодействия ионов активатора и расстояния между ними. Получение вынужденного излучения в хантитоподобных поликристаллах $\text{EuAl}_3(\text{BO}_3)_4$ и исследование кинетических характеристик их люминесценции.

Научная новизна. Впервые проведен сравнительный анализ спектрально-кинетических свойств активированных Sm^{3+} стекол и кристаллических порошков состава хантитоподобного кристалла $(\text{Sm},\text{Y})\text{Al}_3(\text{BO}_3)_4$. Обнаружено, что изученные стекла характеризуются низкой тенденцией к сегрегации редкоземельных ионов и большим, чем в поликристаллах того же состава, квантовым выходом при содержании ионов самария $N_{\text{Sm}} < 1,0 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$. Минимальное расстояние $\text{Sm}^{3+} - \text{Sm}^{3+}$ в стеклах составляет 0,66-0,68 нм и практически не зависит от концентрации активатора до 2 мол. %.

Рассчитаны предельный квантовый выход люминесценции активированных Sm^{3+} хантитоподобных стекол, коэффициенты ветвления люминесценции для наиболее интенсивных переходов $\text{Sm}^{3+} \ ^4G_{5/2} \rightarrow \ ^6H_{7/2}$ ($\lambda \approx 600$ нм) и $\ ^4G_{5/2} \rightarrow \ ^6H_{9/2}$ ($\lambda \approx 650$ нм), значения поперечного сечения индуцированного излучения и микропараметры донорно-акцепторного взаимодействия. Показано, что для всех исследованных стекол характерна низкоэффективная миграция энергии по метастабильному уровню $\ ^4G_{5/2}$ ионов Sm^{3+} , а кросс-релаксационные взаимодействия последних осуществляются преимущественно по диполь-квадрупольному механизму.

Впервые получено вынужденное излучение основного типа центров Eu^{3+} в переходах $\ ^5D_0 \rightarrow \ ^7F_1, \ ^7F_2, \ ^7F_4$ при возбуждении электронным пучком

хантитоподобных поликристаллов $\text{EuAl}_3(\text{BO}_3)_4$. При лазерном возбуждении $\text{EuAl}_3(\text{BO}_3)_4$ в переходе ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ ионов Eu^{3+} обнаружена перестройка структуры оптических центров, сопровождающаяся увеличением вероятности радиационных переходов активатора.

Практическая значимость. Показано, что допированные ионами Sm^{3+} иттрий-алюмооборатные стекла, близкие по составу к хантитоподобному кристаллу $(\text{Sm}, \text{Y})\text{Al}_3(\text{BO}_3)_4$, с концентрацией активатора менее 1 мол. % могут быть использованы в качестве активных сред лазеров. Полученные в работе спектрально-кинетические характеристики стекол позволяют рассчитать условия накачки лазеров на их основе.

Разработана методика варки в платиновых тиглях малого объема (менее 0,5 л) с использованием механического перемешивания и бурления расплава кислородом активированных Sm^{3+} стекол системы $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ оптического качества. Получены и переданы в Институт физики им. Б.И. Степанова НАНБ оптически однородные стекла состава $0,3\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-}9,7\text{Y}_2\text{O}_3\text{-}30,0\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}60,0\text{B}_2\text{O}_3$ для испытаний и изготовления на их основе излучателей, генерирующих излучение в оранжево-красной области спектра.

Апробация работы. Представленные в диссертации результаты докладывались и обсуждались на следующих конференциях: First International Conference on Luminescence of Lanthanides ICLL-1 (2010, Одесса, Украина); 4th International conference on physics of laser crystals - International workshop 11.5 - Crystallography and spectral properties of nano and bulk materials- ICPLC-CSPNBM (2010, Судак, Украина); Международные конференции молодых ученых по химии и химической технологии (2010, 2011, Москва); XIX Международная научно-техническая конференция "Конструкции и технологии получения изделий из неметаллических материалов" (2010, Обнинск); I международный семинар «Тенденции развития оксидных материалов – структура и свойства промежуточных состояний между стеклами и кристаллами» (2011, Москва); III конгресс физиков Беларуси – Симпозиум, посвященный 100-летию со дня рождения академика Ф.И. Федорова (2011, Минск, Беларусь); X Всероссийская конференция «Материалы нано-, микро-, оптоэлектроники и волоконной оптики: физические свойства и применение» (2011, Саранск); IV Всероссийская конференция по химической технологии с международным участием (2012, Москва, ИОНХ им. Н.С. Курнакова и ИХФ им. Н.Н. Семенова РАН).

Работа поддержана Министерством образования и науки РФ (грант 11.G34.31.0027), Российским фондом фундаментальных исследований (гранты 10-03-00591 и 10-03-90012-Бел_а).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 11 работ (из них 1 патент, 1 статья и 9 тезисов докладов на научных конференциях).

Объем и структура диссертации. Диссертация состоит из введения, трех глав, выводов и списка литературы (93 наименования). Работа изложена на 123 страницах печатного текста, включает 57 рисунков и 7 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность диссертационной работы, указаны цели исследования, сформулирована научная новизна и практическая ценность работы.

В первой главе проанализирована проблема концентрационного тушения люминесценции в кристаллах и стеклах. Приведены данные о кристаллическом строении боратов со структурой хантита. Проведен сравнительный анализ спектрально-люминесцентных свойств активированных Sm^{3+} оксидных стекол. Детально рассмотрены стеклообразование и свойства стекол в алюмоборатных системах. Анализ литературных данных свидетельствует об актуальности проблемы концентрационного тушения люминесценции и перспективности исследований стекол и кристаллических порошков состава хантитоподобного кристалла $(\text{Sm}, \text{Y})\text{Al}_3(\text{BO}_3)_4$ с целью создания новых люминесцентных материалов.

Во второй главе описаны способы и условия синтеза исследованных стекол и поликристаллов, а также применявшиеся методы изучения их физико-химических свойств.

Синтез образцов. В качестве исходных компонентов для варки стекол и твердофазного синтеза использовали Sm_2O_3 (осч), Y_2O_3 (осч), $\text{Al}(\text{OH})_3$ (чда), H_3BO_3 (хч). Твердофазный синтез осуществляли в корундовых тиглях на воздухе в электрической печи при $T = 1150^\circ\text{C}$. На начальном этапе исследований стекла варили в платиновом тигле объемом 50 мл при температурах $1300\text{--}1550^\circ\text{C}$ в течение 60 мин. в зависимости от состава. Пластины стекла толщиной 2-3 мм получали прессованием расплава между двумя стальными плитами. В результате анализа данных о кристаллизации и спектрально-кинетических свойств полученных стекол были определены

составы, варку которых осуществляли в платиновых тиглях объемом 300 мл с использованием перемешивания (30-100 об./мин) и бурления расплава «сухим» кислородом.

Методы исследования. Для характеристики фазового состава полученных образцов и продуктов кристаллизации стекол при последующих термообработках использовали рентгенофазовый анализ (РФА). Измерения проводили на дифрактометре ДРОН-3 ($\text{CuK}\alpha$, никелевый фильтр) при комнатной температуре. Для измерений использовали образцы в виде пластин либо порошки дисперсностью $\sim 40\text{-}60$ мкм. Все стекла в виде порошков исследовали методом дифференциально-термического анализа (ДТА) на дериватографе Q-1000, а также методом дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК) для монолитных и порошковых образцов с помощью высокотемпературного термоанализатора Netzsch STA 449F3 при скорости нагрева 10 град/мин в интервале 40-1480°C. Измерение двойного лучепреломления и определение категории оптической однородности стекла проводили по стандартной методике с использованием прибора ПКС-500. Показатель преломления измеряли на рефрактометре Аббе NAR-3Т.

Спектры люминесценции (СЛ) и возбуждения люминесценции (СВЛ) регистрировались на спектрофлуориметре СДЛ-2 методом «на отражение», исправлялись с учетом спектральной чувствительности системы регистрации и распределения спектральной плотности возбуждающего излучения соответственно и выражались в виде зависимости числа квантов на единичный интервал длин волн $dN/d\lambda$ от длины волны λ . Для возбуждения люминесценции использовали ксеноновую лампу, перестраиваемый моноимпульсный титан-сапфировый лазер (длительность импульса по полуширине $\Delta t \approx 10$ нс, спектральная полуширина полосы излучения $\Delta\lambda \approx 1$ нм) и сильноточный ускоритель электронов РАДАН-2250 с энергией пучка 200 кэВ ($\Delta t \approx 2$ нс). Регистрация кинетики люминесценции осуществлялась с помощью фотоумножителя R4632 (“Hamamatsu”) и цифрового осциллографа В423 (УП “Унитехпром БГУ”). Вывод светового потока из аналитической камеры ускорителя электронов осуществляли с помощью кварцевого оптоволоконна. Кинетику затухания люминесценции исследовали при возбуждении второй гармоникой перестраиваемого моноимпульсного титан-сапфирового лазера ($\Delta t \approx 10$ нс, $\lambda = 404$ нм) и моноимпульсным лазером на растворе родамина 6G ($\Delta t \approx 10$ нс, $\lambda = 562$ нм). Все спектры регистрировали при комнатной

температуре. Измерение спектров люминесценции проводили под руководством д.ф.-м.н. Г.Е. Малашкевича в Институте физики им. Б.И. Степанова НАНБ.

Вероятности спонтанного испускания (A_{ij}) и сечение индуцированного излучения (σ_{ij}) в максимуме полос люминесценции (λ_{ij}) ионов РЗЭ вычисляли по формулам:

$$A_{ij} = \frac{g_j 8\pi c n^2}{g_i N \lambda_{ij}^4} \int k_{ji}(\lambda) d\lambda, \quad (1) \text{ где } g \text{ – степень вырождения}$$

$$A_{ij} = A_{ij} \int (dN/d\lambda)_{ij} d\lambda / \int (dN/d\lambda)_{ij} d\lambda, \quad (2) \text{ соответствующего уровня}$$

$$\sigma_{ij} = \frac{\lambda_{ij}^4 A_{ij}}{8\pi c n^2 \Delta\lambda_{ij}}, \quad (3) \text{ энергии, } c \text{ – скорость света в}$$

вакууме, n – показатель преломления в максимуме полосы люминесценции, N – объемная концентрация активатора, $\overline{\Delta\lambda}$ – эффективная ширина полосы люминесценции, определенная как отношение интегральной интенсивности к пиковой $\overline{\Delta\lambda} = \int I(\lambda) d\lambda / I_{\max}$.

Квантовый выход люминесценции (η) определяли путем сравнения интегральной регистрируемой ($\bar{\tau}$) и радиационной (τ_0) длительности затухания по формуле: $\eta = \bar{\tau} / \tau_0$, (4), где $\bar{\tau} = I_{\max}^{-1} \int I(t) dt$, I – интенсивность затухания люминесценции, $\tau_0 = 1/A_{ij}$.

В третьей главе изложены результаты исследований и их анализ. В качестве объектов исследований были выбраны стекла состава хантитоподобного кристалла $(Sm, Y)Al_3(BO_3)_4$ (серия 1), а также стекла с увеличенным содержанием оксида бора (серия 2):

1) $xSm_2O_3 - (12,5-x)Y_2O_3 - 37,5Al_2O_3 - 50,0B_2O_3$, где $x = 0 \div 5$ мол. % (хантитоподобные стекла)

2) $0,3Sm_2O_3 - 12,2Y_2O_3 - 37,5Al_2O_3 - 50,0B_2O_3 + B_2O_3$ (10, 25, 45, 70 мол. % сверх 100%) при соотношении $(Sm, Y)_2O_3 / Al_2O_3 = 1/3$.

Увеличение концентрации B_2O_3 существенно снижает температуру варки стекла. Например, для стекла состава №5 (табл. 1) она составляет $1480^\circ C$, что на $70^\circ C$ меньше, чем для хантитоподобных стекол. Снижение температуры синтеза уменьшает количество растворяемой атомарной платины в стекле, облегчает процесс перемешивания и благоприятствует получению заготовок оптического качества. С повышением содержания B_2O_3 стеклообразующая способность расплава улучшается, а склонность стекла к кристаллизации при

нагреве снижается. При сохранении соотношения $(\text{Sm}, \text{Y})_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3=1/3$ увеличение B_2O_3 выше 70 мол. % приводит к выделению $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$ (JCPDS 79-1477) из расплава стекла при выработке.

Таблица 1

Составы стекол, концентрация ионов Sm^{3+} N_{Sm} , температура стеклования T_g , квантовый выход η и время затухания люминесценции $\bar{\tau}$

№	Состав, мол. %				N_{Sm} , ион/см ³	T_g , °C	η , %	$\bar{\tau}$, мкс
	Sm_2O_3	Y_2O_3	Al_2O_3	B_2O_3				
1	0,05	12,45	37,5	50	$0,18 \cdot 10^{20}$	730	76	2620
2	0,3	12,2	37,5	50	$1,0 \cdot 10^{20}$	730	50	1620
3	1	11,5	37,5	50	$3,3 \cdot 10^{20}$	710	20	640
4	4	8,5	37,5	50	$14,2 \cdot 10^{20}$	705	4	80
5	0,3	9,7	30	60	$1,0 \cdot 10^{20}$	705	60	2040

Все полученные в работе стекла кристаллизуются с выделением в объеме преимущественно бората алюминия $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$ (JCPDS №29-0010), а на поверхности боратов иттрия YBO_3 , самария SmBO_3 (JCPDS №13-0479 и 16-0277, соответственно) и хантитоподобных фаз: $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$ и $\text{SmAl}_3(\text{BO}_3)_4$ (JCPDS №72-1978 и 18-0058, соответственно) или их твердых растворов, что подтверждается данными РФА (рис. 1б-д). Объемный характер фазового разделения следует из сравнения кривых ДСК монолитных и порошковых образцов изученных стекол (рис. 2). Согласно данным РФА порошки, полученные твердофазным синтезом, содержали только хантитоподобные кристаллы $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$, $\text{SmAl}_3(\text{BO}_3)_4$ или их твердые растворы (рис. 1е). Вследствие малой разницы в параметрах кристаллической решетки различить твердый раствор и индивидуальные фазы при выбранных условиях рентгенографического эксперимента было затруднительно.

На рис. 3а представлен типичный спектр поглощения хантитоподобного стекла. Как видно, данные стекла характеризуются очень слабым поглощением в большей части видимой области спектра, относительно интенсивные полосы поглощения видны лишь вне интервала 500-1000 нм.

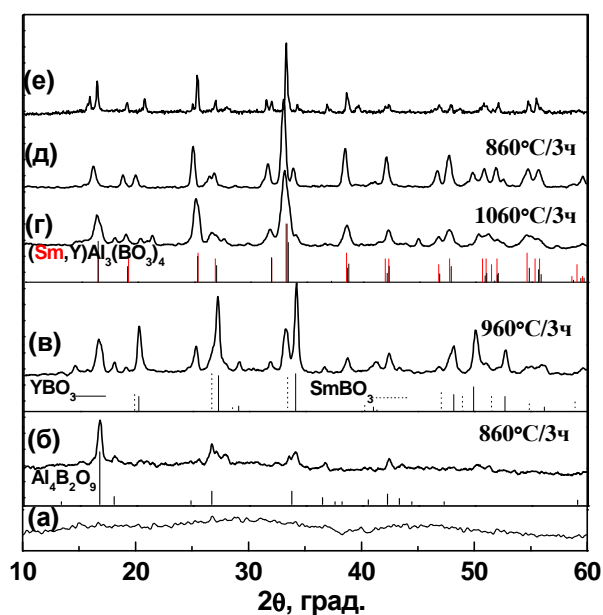


Рис. 1. Рентгенограммы порошков стекла состава №2: исходного (а), полученных из монолитных образцов, термообработанных в течение 3 ч при 860°C (б), 960°C (в) и 1060°C (г) и из порошков, термообработанных при 860°C (д) в течение 3 ч; поликристаллов $\text{SmAl}_3(\text{BO}_3)_4$, полученных твердофазным синтезом (е).

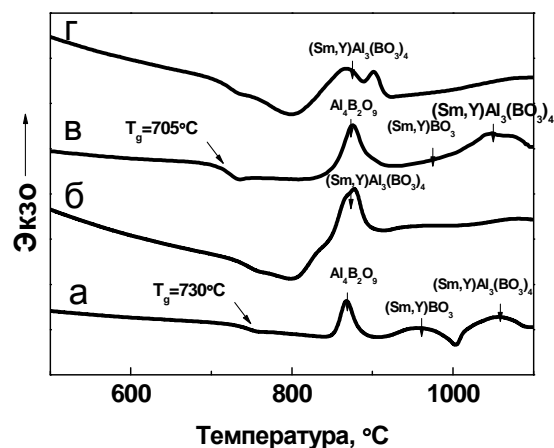


Рис. 2. Кривые ДСК (а, в) монолитных и (б, г) порошковых образцов стекол состава (а, б) №2 и (в, г) №5.

Никакие существенные отклонения от закона Бугера-Ламберта-Бера в диапазоне концентраций $(0,36-17,7) \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ для данных стекол не обнаружены, что позволяет сделать вывод о сохранении структуры оптических центров при повышении содержания ионов самария N_{Sm} . Отсутствие заметных изменений в форме спектров люминесценции стекол и поликристаллов (рис. 4) при увеличении концентрации ионов Sm^{3+} подтверждает сделанный вывод. Аналогичных изменений не обнаружено и при увеличении содержания B_2O_3 .

Анализ спектров поглощения и люминесценции (рис. 3а и 4) с помощью уравнений (1) и (2) и с учетом плотности стекол приводит к следующим значениям вероятностей спонтанных переходов ионов Sm^{3+} : $A(^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{5/2}) = 23,0 \text{ с}^{-1}$, $A(^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{7/2}) = 109,0 \text{ с}^{-1}$, $A(^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{9/2}) = 80,0 \text{ с}^{-1}$, $A(^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{11/2}) = 22,5 \text{ с}^{-1}$, $A(^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{13/2,15/2}, ^6F_{7/2,9/2}) = 60,5 \text{ с}^{-1}$ и $\sum_j A_{ij} = 295 \text{ с}^{-1}$.

Согласно уравнению (3) значение пиковых сечений для наиболее интенсивных полос люминесценции составляет $\sigma(^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{7/2}) = 4,4 \cdot 10^{-22} \text{ см}^2$ и $\sigma(^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{9/2}) = 3,8 \cdot 10^{-22} \text{ см}^2$.

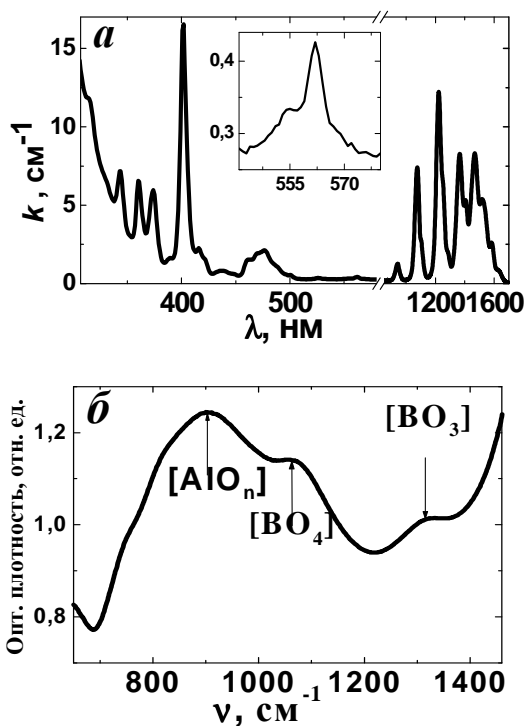


Рис. 3. Спектр оптического поглощения (а) и ИК-спектр (б) стекла состава №4, полученный на основе соотношений Крамерса-Кронинга.

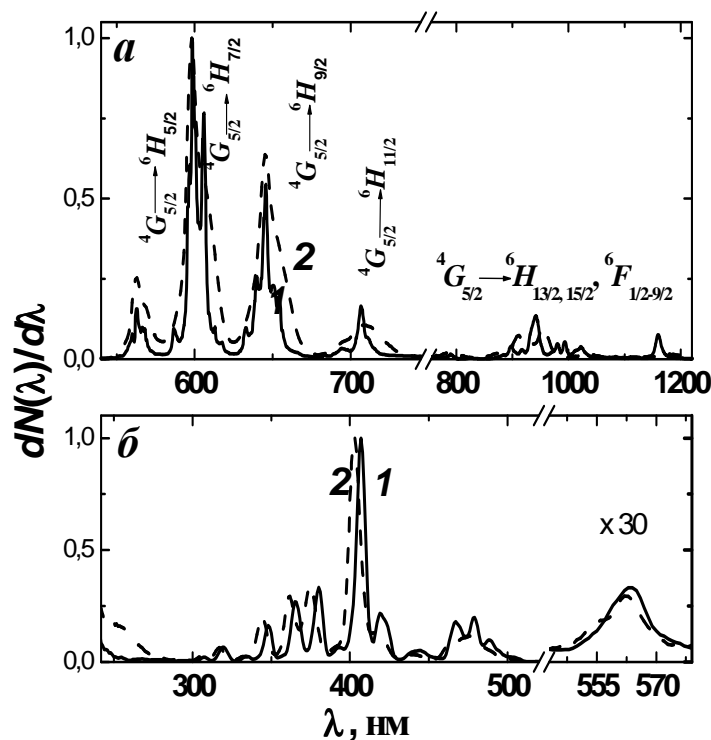


Рис. 4. СЛ (а) и СВЛ (б) хантитоподобных поликристаллов (1) и стекол (2) состава №3. (а) $\lambda_{\text{возб}} = 404$ нм, $\Delta\lambda_{\text{изл}} = 0,5\Delta\lambda_{\text{возб}} = 1$ нм; (б) $\lambda_{\text{изл}} = 645$ нм, $\Delta\lambda_{\text{изл}} = \Delta\lambda_{\text{возб}} = 2$ нм.

На кривых затухания люминесценции (рис. 5) отклонение от экспоненциального закона свидетельствует о кросс-релаксационном тушении ионов Sm^{3+} как в стеклах, так и в поликристаллах. Превышение расчетного радиационного времени жизни ионов Sm^{3+} $\tau_0 = 1/\sum_j A_{ji} = 3390$ мкс над экспериментальным ($\bar{\tau} = 2620$ мкс) для стекла с 0,05 мол.% Sm_2O_3 (рис. 5, кривая 1), очевидно, связано с внутрицентровым разменом энергии возбуждения на колебания группировок трехкоординированного бора, которые являются эффективными тушителями люминесценции (рис. 3б). В поликристаллах же отклонение от экспоненциальности может быть объяснено наличием дефектов с уменьшенным расстоянием между ионами Sm^{3+} или влиянием неконтролируемой тушащей примеси, например $[\text{FeO}_6]$. Следует отметить, что электрон-фононное взаимодействие в кристаллах, где все группировки бора трехкоординированы, должно быть не менее эффективным, чем в стеклах. С увеличением содержания оксида самария

неэкспоненциальность процесса затухания люминесценции быстро нарастает (рис. 5), а время жизни люминесценции значительно сокращается.

Значение квантового выхода в хантитоподобных поликристаллах ($\eta_{кр}$) заметно ниже, чем в стеклах ($\eta_{ст}$) при $N_{Sm} < 1,0 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ (рис. 6), что, вероятно, вызвано теми же причинами, которые обуславливают неэкспоненциальный характер кинетики затухания для поликристаллов с минимальной концентрацией активатора. С увеличением концентрации ($N_{Sm} > 2,0 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$), $\eta_{кр} \approx \eta_{ст}$ (рис. 6), что, очевидно, связано с наличием в стекле ОН-групп, отсутствующих в поликристаллах. Рассчитанное значение $N_{ОН} \approx 4,0 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ достаточно велико и может приводить к многофононным процессам релаксации, вероятность которых пропорциональна $N_{Sm} \cdot N_{ОН}$.

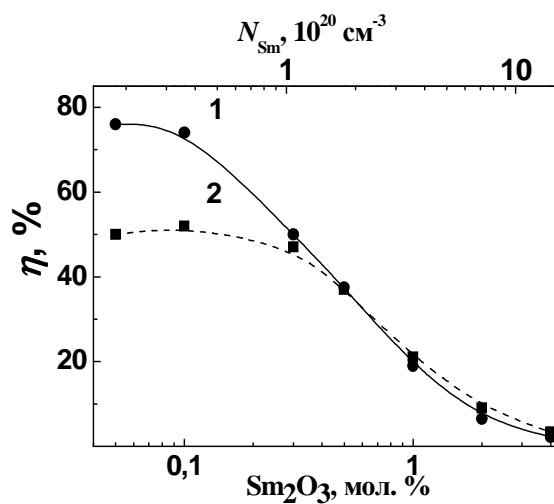
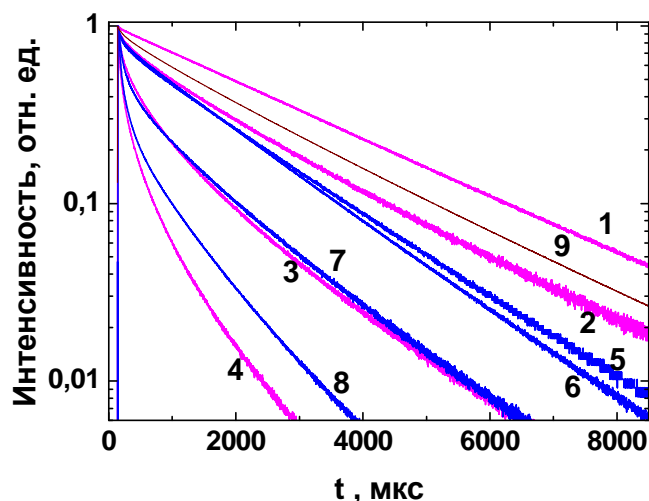


Рис. 5. Кинетика затухания люминесценции хантитоподобных стекол (1-4) и поликристаллов (5-8) с $N_{Sm}, 10^{20} \text{ см}^{-3}$: (1, 5) 0,18; (2, 6) 1,0; (3, 7) 3,3; (4, 8) 6,8 и (9) стекла №5, $\lambda_{возб}$, нм: (1, 5, 9) 404; (2-4, 6-8) 562; $\lambda_{рег} = 598$ нм.

Рис. 6. Зависимость квантового выхода люминесценции ионов Sm^{3+} от концентрации Sm_2O_3 в хантитоподобных стеклах (1) и поликристаллах (2).

Для получения более детальной информации о Sm-содержащих хантитоподобных стеклах на основе стандартного подхода была проанализирована кинетика затухания люминесценции как функция макро- и микропараметров взаимодействия ионов активатора:

$$I(t) = I_0 \exp\{-t/\tau_0 - [W_1 t \times e^{-t/t^*} + \gamma^{3/5} \times (1 - e^{-t/t^*}) + W_2 t \times (1 - e^{-t/t^{**}})]\}, \quad (5),$$

где W_1 – вероятность тушения вследствие донорно-акцепторного взаимодействия на расстоянии R_{min} , γ – макропараметр Ферстеровского распада,

S - порядок мультипольности донорно-акцепторного взаимодействия, W_2 - вероятность миграции энергии по метастабильному уровню ионов активатора. W_1 описывается уравнением $W_1 = cC_{DA}aR_{min}^{-S}$ (6), где $c = N_{Sm}/(N_{Sm})_{max}$ - коэффициент заполнения примесной подсистемы, a - координационное число Sm^{3+} , C_{DA} - микропараметр эффективности межйонного взаимодействия. Макропараметр Ферстеровского распада определяется как: $\gamma = 4/3\pi\Gamma(1-3/S)nC_{DA}^{3/S}$ (7), где Γ - гамма-функция. Приближенное выражение для W_1 позволяет определить значение R_{min} по уравнению $R_{min}^{S-3} = 7C_{DA}N_{Sm}/W_1$ (8).

Установлено, что для хантитоподобных стекол механизм донорно-акцепторного взаимодействия носит диполь-квадрупольный характер. Рассчитаны макропараметры тушения γ , которые для стекол с N_{Sm} (10^{20} см^{-3}) = 1,0, 1,7, 3,3 и 6,8 составляют 6,0, 9,9, 19,6 и 40,3 $\text{с}^{-3/8}$ соответственно. Следует отметить, что концентрационная зависимость данного макропараметра носит линейный характер, что согласуется с описанной ранее независимостью спектральных свойств от N_{Sm} . Величина микропараметра (C_{DA}), характеризующего эффективность тушащих взаимодействий $Sm^{3+} \rightarrow Sm^{3+}$, находится в диапазоне $(4,3-4,6) \cdot 10^{-54} \text{ см}^8/\text{с}$. Вычисленное расстояние минимального сближения ионов R_{min} составляет 0,66-0,68 нм при изменении концентраций Sm^{3+} от 1,0 до $6,8 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$, что указывает на неизменность локальной структуры данного ряда стекол. Важность значения R_{min} для анализа тушения активатора вытекает из той же формулы (8), согласно которой вероятность тушения сильно зависит от R_{min} (для ионов Sm^{3+} $W_1 \sim R_{min}^{-5}$), и одним из основных требований к материалам с аномально слабым тушением является формирование в них структур с максимально возможным значением R_{min} .

Полученное значение R_{min} значительно превышает минимальное расстояние в хантитоподобных кристаллах. Подобный результат доказывает, что в хантитоподобных стеклах почти полностью отсутствуют связи Sm-O-Sm, т.е. полиэдры $[SmO_n]$ изолированы друг от друга (не имеют общих вершин или ребер). Этот факт позволяет предположить, что при переходе от хантитоподобного кристалла к стеклу того же состава структура распределения катионов в существенной степени сохраняется.

Для получения оптически однородных стекол в качестве оптимального нами выбран состав стекла $0,3Sm_2O_3-9,7Y_2O_3-30Al_2O_3-60B_2O_3$ с температурой варки 1480°C . Для минимизации содержания ОН-групп проводился барботаж

расплава данного стекла «сухим» кислородом. Максимум полосы поглощения ОН-групп расположен в районе $\sim 3555 \text{ см}^{-1}$ ($\sim 2800 \text{ нм}$), что делает их эффективными тушителями люминесценции Sm^{3+} . Согласно оценочным данным, сделанным на основе анализа спектров поглощения стекол, сваренных без бурления и обезвоженных, концентрация ОН-групп снизилась на $\sim 10\%$ (рис. 7а). Приблизительно на такое же значение выросла и интенсивность люминесценции в обезвоженном стекле (рис. 7б).

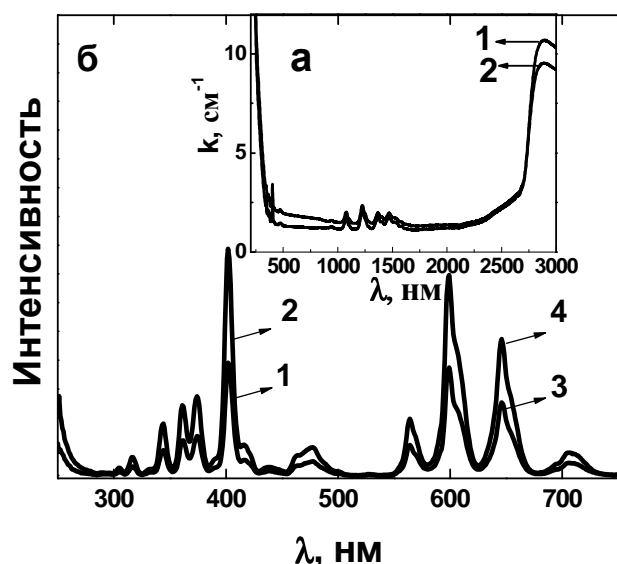


Рис. 7. а) (на вставке) Спектры поглощения стекол, сваренных без бурления (1) и с бурлением (2); б) СВЛ (1, 2) и СЛ (3,4) стекло состава №5, сваренных с бурлением (2, 4) и без бурления (1, 3); $\lambda_{\text{возб}} = 404 \text{ нм}$, $\lambda_{\text{рег}} = 600 \text{ нм}$.

Sm^{3+} . При этом наблюдается люминесценция ионов Eu^{3+} также в оранжево-красной области. Отсутствие кросс-релаксационных эффектов у Eu^{3+} обуславливает интерес к хантитоподобным порошковым люминофорам, активированным данными ионами.

Исследование поликристаллов $\text{EuAl}_3(\text{BO}_3)_4$ показало, что при возбуждении ксеноновой лампой СЛ (рис. 8, кривая 1) представлен тремя парами узких и интенсивных штарковских компонент с $\Delta\lambda \sim 1 \text{ нм}$, которые соответствуют полосам ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ ($\lambda_{\text{max}} = 591$ и 596 нм), 7F_2 ($\lambda_{\text{max}} = 613$ и 618 нм), 7F_4 ($\lambda_{\text{max}} = 699$ и 704 нм) ионов Eu^{3+} . Возрастание относительных интенсивностей широких пьедесталов и полосы люминесценции ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ при увеличении мощности

Преимуществом данного стекла является низкий ($60 \cdot 10^{-7} \text{ К}^{-1}$) по сравнению с фосфатными лазерными стеклами (более $100 \cdot 10^{-7} \text{ К}^{-1}$) ТКЛР, что обуславливает его более высокую термостойкость и лучевую прочность при использовании в качестве активного элемента лазера.

Изучение активированных Sm^{3+} кристаллических порошков состава хантитоподобного кристалла $(\text{Sm}, \text{Y})\text{Al}_3(\text{BO}_3)_4$ показало, что наличие в образцах даже долей процента Eu_2O_3 приводит к практически полному исчезновению люминесценции

возбуждения с одновременным появлением новой, слаборазрешенной компоненты в полосе ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ (указана стрелкой) (рис. 8, кривая 2) указывает на существенную реорганизацию оптических центров Eu^{3+} . По-видимому, структура последних в $\text{EuAl}_3(\text{VO}_3)_4$ из-за относительно большого ионного радиуса Eu^{3+} (0,947 Å) является неустойчивой, и при мощном возбуждении происходит смещение редкоземельного иона из центрального положения в тригональной призме $[\text{EuO}_6]$.

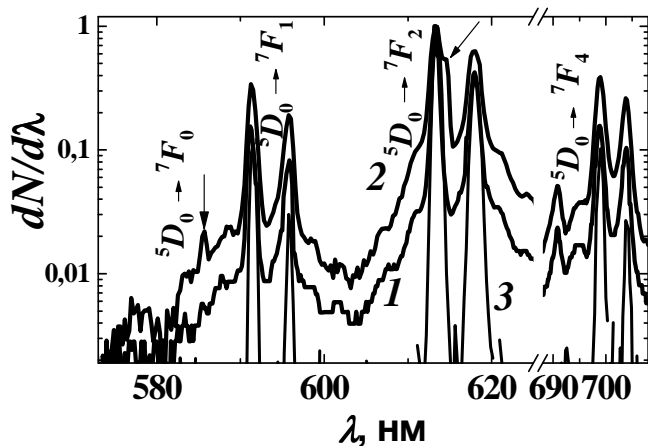


Рис. 8. СЛ поликристаллов $\text{EuAl}_3(\text{VO}_3)_4$ при возбуждении излучением ксеноновой лампы (1), моноимпульсного лазера (2), импульсным электронным пучком (3). $\lambda_{\text{возб}} = 396$ нм (1, 2); $\Delta\lambda_{\text{возб}}$, нм: 2 (1) и 1 (2); $\Delta\lambda_{\text{рез}}$, нм: 0,2 (1, 2, 3); P , Вт/см²: $2 \cdot 10^{-4}$ (1), $1,5 \cdot 10^8$ (2).

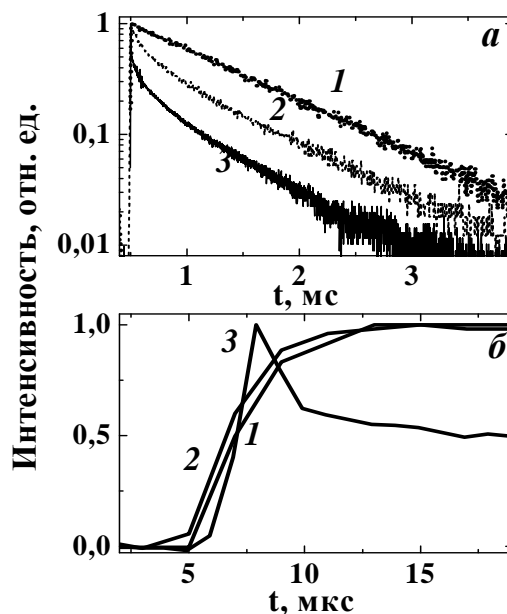


Рис. 9. Кинетика затухания (а) и разгорания (б) люминесценции поликристаллов $\text{EuAl}_3(\text{VO}_3)_4$ при возбуждении излучением моноимпульсного лазера (1, 2) и импульсным электронным пучком (3). $\lambda_{\text{рез}} = 613$ нм, $\lambda_{\text{возб}} = 396$ нм (1, 2). P , Вт/см²: $5 \cdot 10^6$ (1), $1,5 \cdot 10^8$ (2); Δt , нс: 10 (1, 2) и 2 (3).

Исчезновение «пьедесталов» под штарковскими компонентами переходов ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$, 7F_2 , 7F_4 регулярных центров Eu^{3+} (рис. 8, кривая 3), сопровождающееся значительным ускорением высвечивания на протяжении нескольких сотен мкс (рис. 9а, ср. кривые 3 и 1) при возбуждении электронным пучком, свидетельствует о появлении в этих переходах суперлюминесценции. Более того, увеличение доли квантов (с 29% до 57% при возбуждении излучением ксеноновой лампы), излучаемых в наиболее интенсивной штарковской компоненте перехода ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, с одновременным появлением на

кинетике разгорания люминесценции достаточно интенсивного пичка (рис. 9б, кривая 3) с $\Delta t \approx 2,2$ мкс указывает на зарождение в этом переходе генерационного процесса. Однако дальнейшего развития последний не находит. Основной причиной срыва генерации, по нашему мнению, является наведенное поглощение излучения в «сверхчувствительном» переходе ${}^5D_0 \rightarrow {}^5F_4$ ионов Eu^{3+} , который находится в хорошем резонансе с переходом ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$. С увеличением мощности возбуждения закон распада начинает отклоняться от экспоненциального (рис. 9а), и при возбуждении ионов Eu^{3+} в переходе ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ средняя длительность распада уменьшается с $\tau \approx 920$ мкс ($P \approx 5 \cdot 10^6$ Вт/см²) до 530 мкс ($P \approx 1,5 \cdot 10^8$ Вт/см²) (рис. 9а, кривая 2). Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о невысокой устойчивости структуры оптических центров Eu^{3+} в поликристаллах хантита $\text{EuAl}_3(\text{BO}_3)_4$ и её реорганизации при мощном фотовозбуждении в переходе ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$, обеспечивающем поглощение двух квантов и последующий локальный разогрев в результате безызлучательной релаксации. При накачке импульсным электронным пучком в течение нескольких сотен мкс наблюдается суперлюминесценция ионов Eu^{3+} в переходах ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1, {}^7F_2, {}^7F_4$, а зарождающаяся на начальном участке кинетики разгорания люминесценции пичковая генерация в переходе ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ быстро срывается, очевидно, из-за наведенного поглощения и тепловой расстройки микрорезонаторов.

ВЫВОДЫ

1. Получены люминесцирующие в оранжево-красной области стекла состава хантитоподобного кристалла $(\text{Sm}, \text{Y})\text{Al}_3(\text{BO}_3)_4$ и проведено сравнение их спектрально-кинетических характеристик с поликристаллическими образцами того же состава. Показано, что синтез данных стекол сопровождается незначительной сегрегацией редкоземельного активатора, что обеспечивает низкий уровень кросс-релаксационного тушения его люминесценции.
2. Установлено, что предельный квантовый выход люминесценции хантитоподобных стекол составляет 76% при содержании ионов активатора $N_{\text{Sm}} = 0,18 \cdot 10^{20}$ см⁻³. Квантовый выход в стеклах оказывается выше, чем в поликристаллах того же состава, при $N_{\text{Sm}} < 1,0 \cdot 10^{20}$ см⁻³.
3. Обнаружено, что во всех исследованных стеклах и поликристаллических образцах коэффициенты ветвления люминесценции для наиболее интенсивных

переходов ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{7/2}$ ($\lambda \sim 600$ нм) и ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{9/2}$ ($\lambda \sim 650$ нм) Sm^{3+} составляют 37 и 27% соответственно.

4. Определены значения поперечного сечения индуцированного излучения и микропараметры донорно-акцепторного взаимодействия, которые для хантитоподобных стекол составляют $\sigma({}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{7/2}) = 4,4 \cdot 10^{-22}$ см², $\sigma({}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{9/2}) = 3,8 \cdot 10^{-22}$ см² и $C_{DA} \sim 4,3-4,6 \cdot 10^{-54}$ см⁸/с.

5. Рассчитано значение расстояния минимального сближения ионов R_{min} , которое для хантитоподобных стекол находится в пределах 0,66-0,68 нм при изменении концентраций Sm^{3+} от 1,0 до $6,8 \cdot 10^{20}$ см⁻³, что значительно превышает минимальное расстояние активатор-активатор в хантитоподобных кристаллах ($\approx 0,6$ нм). Показано, что для всех исследованных стекол характерна низкоэффективная миграция энергии по метастабильному уровню ${}^4G_{5/2}$ ионов Sm^{3+} , а кросс-релаксационные взаимодействия последних осуществляются преимущественно по диполь-квадрупольному механизму.

6. Разработана методика варки и выработки стекол состава $0,3\text{Sm}_2\text{O}_3-9,7\text{Y}_2\text{O}_3-30,0\text{Al}_2\text{O}_3-60,0\text{B}_2\text{O}_3$ (мол. %) при температурах ниже 1500°C с использованием механического перемешивания и бурления кислородом расплава в платиновых тиглях малого объема 0,3 л в целях получения образцов оптического качества.

7. Впервые получено вынужденное излучение основного типа центров Eu^{3+} в переходах ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1, {}^7F_2, {}^7F_4$ при возбуждении хантитоподобных поликристаллов $\text{EuAl}_3(\text{BO}_3)_4$ импульсным электронным пучком с энергией 200 кэВ и длительностью 2 нс. Показано, что при лазерном возбуждении $\text{EuAl}_3(\text{BO}_3)_4$ с плотностью мощности более $5 \cdot 10^7$ Вт/см² в переходе ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ ионов Eu^{3+} происходит перестройка структуры оптических центров, сопровождающаяся увеличением вероятности радиационных переходов активатора.

Основные результаты диссертационной работы изложены в публикациях:

1. Малашкевич Г.Е., Сигаев В.Н., Голубев Н.В., Мамаджанова Е.Х., Данильчик А.В., Зубелевич В.З., Луценко Е.В. Перестройка оптических центров и стимулированное излучение Eu^{3+} в поликристаллах хантита при оптическом и электронном возбуждении // Письма в ЖЭТФ. 2010. Т. 92. вып. 8. С. 547-552.
2. Malashkevich G.E., Sukhadola A.A., Sergeev I.I., Prusova I.V., Goshko D.A., Golubev N.V., Mamadzhanova E.Kh., Savinkov V.I., Sarkisov P.D., Sigaev V.N., Luminescence of huntite polycrystals and huntite-like glasses activated with Sm^{3+} ions // Proceeding of the 1st International Meeting «Trends in oxide materials-functions and structure between glasses and crystals». РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва, 29-31 марта 2011. С. 42-52.
3. Малашкевич Г.Е., Сигаев В.Н., Голубев Н.В., Мамаджанова Е.Х., Саркисов П.Д. Люминесцирующее стекло. Патент РФ № 2415089 , приоритет изобретения от 04.12.2009, зарегистрирован 27.03.2011. Патент РБ № 14839.
4. Malashkevich G., Sukhadola A., Sergeev I., Golubev N., Mamadzhanova E., Sigaev V., Spectral-luminescent properties of huntite polycrystals and huntite-like glasses activated with Sm^{3+} ions // First International Conference on Luminescence of Lanthanides ICLL-1. Ukraine, Odessa, 5-9 September 2010. Program and abstracts book. P. 67.
5. Malashkevich G.E., Sigaev V.N., Golubev N.V., Mamadzhanova E.Z., Danilchuk A.V., Lutsenko E.V., Sukhadola A.A. Spontaneous and induced radiation of huntite $\text{Sm}_x\text{Eu}_y\text{Y}_{1-x-y}\text{Al}_3(\text{BO}_3)_4$ powders // 4th International conference on physics of laser crystals-International workshop 11.5-Crystallography and spectral properties of nano and bulk materials- ICPLC-CSPNBM 10, Ukraine, Sudak, 12-16 September 2010. IL5
6. Мамаджанова Е.Х., Голубев Н.В., Малашкевич Г.Е., Сигаев В.Н., Люминесцирующие стекла в системах $\text{RE}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ (RE=Er, Sm, La) // Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева. 2010. Т. XXIV. №6. С. 71-73.
7. Голубев Н.В., Мамаджанова Е.Х., Саркисов П.Д., Сигаев В.Н., Малашкевич Г.Е. Люминесцентные свойства хантитоподобных стекол // XIX Международная научно-техническая конференция "Конструкции и технологии получения изделий из неметаллических материалов". ФГУП "ОНПП "Технология", Обнинск, 5-7 октября 2010. С. 154-155.

8. Малашкевич Г.Е., Суходола А.А., Сигаев В.Н., Саркисов П.Д., Голубев Н.В., Мамаджанова Е.Х. Спектрально-люминесцентные свойства и процессы взаимодействия ионов Sm^{3+} в кварцевом и хантитоподобном стеклах // III конгресс физиков Беларуси, Симпозиум, посвященный 100-летию со дня рождения академика Ф.И. Федорова. Минск, 25-27 сентября 2011: Сборник тезисов и программа. С. 34.
9. Мамаджанова Е.Х., Голубев Н.В., Малашкевич Г.Е., Сигаев В.Н. Люминесцирующие хантитоподобные стекла, активированные ионами самария // Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева. 2011. Т. XXV. №5. С. 97-101.
10. Малашкевич Г.Е., Сигаев В.Н., Голубев Н.В., Мамаджанова Е.Х., Петряков Е.В., Суходола А.А., Сергеев И.И. Спектрально-люминесцентные свойства хантитоподобных и кварцевых стекол, активированных ионами самария // 10-я Всероссийская конференция с элементами молодежной научной школы «Материалы нано-, микро-, оптоэлектроники и волоконной оптики: физические свойства и применение». Саранск, 4-7 октября 2011. тезисы докладов. С. 68.
11. Мамаджанова Е.Х., Голубев Н.В., Сигаев В.Н. Фазовое разделение стекол в системе $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ // IV Всероссийская конференция по химической технологии с международным участием (ХТ'12). ИОНХ им. Н.С. Курнакова и ИХФ им. Н.Н. Семенова РАН. Москва, 18-23 марта 2012. Сборник тезисов докладов. С. 132-135.