

Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева

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

Диссертация на соискание ученой степени кандидата  
химических наук

Научный руководитель:  
доцент, к.х.н. Н.В. Голубев

**Москва – 2018**

	<b>ВВЕДЕНИЕ</b>	5
<b>1</b>	<b>ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ</b>	9
1.1	Излучательные и безызлучательные процессы редкоземельных активаторов в конденсированных средах	9
1.2	Природа спектров поглощения ионов лантаноидов и теория Джадда-Офельта	14
1.3	Спектрально-люминесцентные свойства ионов Tb, Ce в кристаллических и стеклообразных матрицах	22
1.3.1	Оптические свойства материалов, активированных ионами Ce	22
1.3.2	Оптические свойства материалов, активированных ионами Tb	26
1.3.3	Спектрально-люминесцентные характеристики стекол, соактивированных ионами Tb и Ce	30
1.3.4	Влияние условий варки стекол на восстановление $Ce^{4+}$ и $Tb^{4+}$	35
1.4	Стеклообразование и кристаллизация в системе $Y_2O_3-Al_2O_3-B_2O_3$	37
1.5	Выводы из обзора литературы	52
<b>2</b>	<b>МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ</b>	53
2.1	Синтез стекол в системе $(Tb_xCe_yY_{(1-x-y)})_2O_3-Al_2O_3-B_2O_3$	53
2.2	Методы исследования свойств стекол	58
2.2.1	Термический анализ	58
2.2.2	Рентгенофазовый анализ	59
2.2.3	Определение плотности	59
2.2.4	Определение показателя преломления	60
2.2.5	Спектрально-кинетические измерения	60
2.2.6	Методика расчета параметров Джадда-Офельта	62
2.2.7	Измерение рентгенолюминесценции	63

<b>3</b>	<b>РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ</b>	<b>65</b>
3.1	Кристаллизация стекол системы $(Tb_xCe_yY_{(1-x-y)})_2O_3-Al_2O_3-B_2O_3$	65
3.2	Спектрально-кинетические свойства хантитоподобных стекол при возбуждении УФ	70
3.3	Рентгенолюминесценция хантитоподобных стекол	85
3.4	Методика варки и выработки хантитоподобных стекол в Pt-тигле объемом 300 мл для получения заготовок оптического качества	91
<b>4</b>	<b>ВЫВОДЫ</b>	<b>102</b>
	<b>СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ</b>	<b>104</b>
	<b>ПРИЛОЖЕНИЕ</b>	<b>115</b>

## Список обозначений и сокращений

ДСК – дифференциально-сканирующая калориметрия

ДТА – дифференциально-термический анализ

ПЗС – приборы с зарядовой связью

РЗЭ – редкоземельный элемент

РФА – рентгенофазовый анализ

ТКЛР – температурный коэффициент линейного расширения

Ln – Y и лантаноиды

T<sub>g</sub> – температура стеклования

YAB – система Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

## ВВЕДЕНИЕ

Материалы, активированные ионами редкоземельных элементов (РЗЭ), уже несколько десятилетий находят широкое применение в лазерной технике, в медицинских и биологических исследованиях, в интегральной и волоконной оптике, при производстве визуализаторов УФ и рентгеновского излучения [1-4]. При этом, однако, встает проблема подавления сегрегации редкоземельных активаторов в высоколегированных стеклах и связанного с ней концентрационного самотушения люминесценции, которая до настоящего времени еще далека от решения. Поскольку эффективность безызлучательных процессов, обуславливающих тушение люминесценции, обратно пропорциональна расстоянию между активаторами, то поиск матриц с большим указанным расстоянием представляет актуальную задачу, особенно в связи с миниатюризацией оптоэлектронных устройств [5].

Активированные  $\text{Sm}^{3+}$  стекла, близкие по составу к хантитоподобному кристаллу  $\text{LnAl}_3(\text{BO}_3)_4$ , характеризуются рекордно большим для разупорядоченных оксидных материалов минимальным расстоянием Ln-Ln (0,67 нм) [6, 7], превышающим таковое у кристалла (0,59 нм) [5, 8]. Данные стекла также обладают более высоким по сравнению с поликристаллами того же состава квантовым выходом люминесценции. Наличие, как в кристаллах, так и в указанных 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 сенсбилизатором  $\text{Tb}^{3+}$  выступает  $\text{Ce}^{3+}$ , 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 четырёхзарядных 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-алюмооборатных 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-алюмооборатных 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  ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_6$  ( $\lambda \approx 490$  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), 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  $\approx 100$  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-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 им. Б.И. Степанова НАН Беларуси и отделении оптики Физического института им. П.Н. Лебедева РАН. По материалам диссертации опубликовано 17 печатных работ, из них 2 статьи в журналах, рецензируемых ВАК, получен патент на изобретение.

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

## 1 ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

### 1.1 Излучательные и безызлучательные процессы редкоземельных активаторов в конденсированных средах

Преобразование электромагнитного излучения в видимый спектральный диапазон является одной из важнейших задач современного материаловедения, поскольку приемники видимого излучения более чувствительны, чем специализированные приемники ИК, УФ и ионизирующего излучения, а также возможно использование стандартных схем оптических установок [2]. Визуализация рентгеновского и УФ излучения часто применяется в медицинских и биологических исследованиях, ядерной физике, системах контроля качества и т.д. В качестве люминесцирующих матриц на данный момент наиболее часто применяют порошковые или монокристаллические матрицы. Однако стекла вполне могут составить конкуренцию этим материалам, выигрывая у большинства порошковых люминофоров в прозрачности и разрешающей способности, а у кристаллических – в стоимости и возможности изготовления различной формы и размеров [3, 9]. Кроме того, в случае применения стекловолокна возможно получение эффективного преобразования излучения даже при малых концентрациях вводимого активатора ( $\sim 10^{18} \text{ см}^{-3}$ ) вследствие слабого концентрационного тушения и значительной величины оптического пути.

Появление ПЗС-матриц ключевым элементом детектирующей системы делает визуализатор – экран, конвертирующий падающее излучение в видимое [10].

В материале возможны всего три типа процессов, связанных с переходом энергии в атоме: поглощение света, его испускание и различные безызлучательные переходы, обусловленные, например, рассеиванием энергии на колебания групп, входящих в первую координационную сферу

иона. Увеличение эффективности безызлучательных процессов приводит к усилению тушения люминесценции, что значительно снижает квантовый выход и сокращает время затухания.

При малой концентрации ионов активатора наблюдается в основном только два способа дезактивации возбуждения, полученного ионами при облучении стекла: излучение света и трансформация возбуждения центра в колебания группировок, являющихся структурными единицами сетки стекла, например  $[\text{SiO}_4]^{4-}$ ,  $[\text{PO}_4]^{3-}$ ,  $[\text{BO}_3]^{3-}$ ,  $[\text{GeO}_4]^{4-}$  и др. [11]. Так как эти группировки являются основой каркаса стекол, данный вид безызлучательного переноса возбуждения присутствует во всех стеклах при любых концентрациях активаторов. Наличие легких структурных элементов в матрице стекла, например лития, расширяет колебательный спектр, что увеличивает вероятность безызлучательного перехода.

При высокой концентрации ионов активаторов между ними может происходить взаимодействие, которое может, как повышать, так и понижать эффективность люминесценции активаторов. К таким взаимодействиям относятся: миграция энергий возбуждений, кросс-релаксация, up-конверсия и т.п.

Процесс передачи возбуждений между оптическими центрами разного типа представлен на рисунке 1: сплошными линиями обозначены процессы поглощения и испускания света, волнистыми – внутрицентровые безызлучательные переходы, пунктирными – безызлучательные переходы с донора на акцептор.

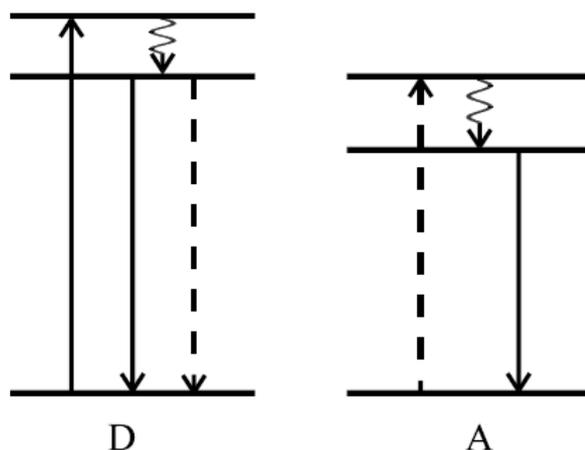


Рисунок 1 – Схема передачи энергии между локальными центрами [12].

Подобный процесс передачи возбуждения довольно существенно изменяет спектрально-люминесцентные характеристики матрицы. В этом случае происходит два взаимосвязанных процесса:

уменьшение квантового выхода и времени затухания донора;  
 увеличение интенсивности люминесценции (сенсбилизация) акцептора.

Стоит отметить, что акцептор при этом непосредственно светом не возбуждается: он люминесцирует под воздействием возбуждения, которое переходит на него с донора. В данной ситуации акцептор выступает в роли «тушителя» люминесценции донора. Донор же в таком случае называют «сенсбилизатором», так как его присутствие позволяет люминесцировать ионам акцептора даже при облучении светом, к которому он ранее не был чувствителен. Если акцептор не может люминесцировать, то передаваемое на него возбуждение будет размениваться на колебания группировки или матрицы. В данном случае произойдет просто тушение люминесценции. Примером подобных акцепторов являются ОН-группы или  $[\text{BO}_3]^{3-}$ ,  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  и т.п. группировки в стекле.

Если донор и акцептор представляют собой одинаковые ионы, то при передаче энергии с излучательного уровня донора на такой же излучательный уровень акцептора мы имеем случай миграции энергии [12].

Явление концентрационного тушения объясняется увеличением миграции возбуждения с «доставкой» возбуждения к центрам расположенным вблизи тушителей люминесценции. Это значительно увеличивает вероятность протекания безызлучательных процессов.

Влияние миграции на параметры люминесценции необходимо учитывать, поскольку она «расширяет» действие иных видов передачи возбуждения. Так миграция по донорам может подвести возбуждение к удаленному акцептору, что увеличит эффективность сенсбилизации люминесценции. В то же время может происходить безызлучательная деградация энергии метастабильных состояний доноров, что снижает квантовый выход и среднюю длительность люминесценции.

Если энергия донора делится между двумя или более ионами, то подобный процесс передачи возбуждения называется кросс-релаксацией. [13]. Энергия электронного возбуждения может «размазываться» как между несколькими акцепторами, так между донором и акцептором, например у ионов  $\text{Nd}^{3+}$  (рисунок 2).

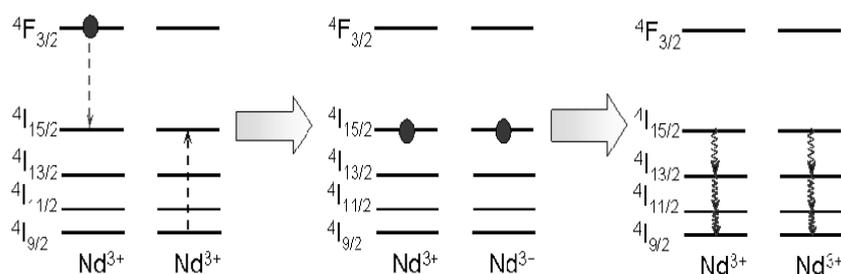


Рисунок 2 – Схема кросс-релаксации иона  $\text{Nd}^{3+}$  [12].

Рассмотрим кросс-релаксационные процессы на примере классической активной среды – иттрий-алюминиевого граната, активированного ионами неодима. Для иона  $\text{Nd}^{3+}$ , возбужденного энергиями более  $\sim 11500 \text{ см}^{-1}$  (уровень  $4F_{3/2}$ ) велика вероятность безызлучательного переноса энергии возбуждения на колебания решетки кристалла. Частота перехода  $4F_{3/2} \rightarrow 4I_{9/2}$  не соответствуют

частотам колебаний решетки кристалла, поэтому в дальнейшем энергия испускается в виде кванта света. Однако, с увеличением содержания ионов  $\text{Nd}^{3+}$  и, соответственно, сокращением расстояний между ними, увеличивается вероятность передачи части энергии возбуждения на невозбужденный ион неодима в результате электромагнитного взаимодействия между ними [14]. В результате подобной кросс-релаксации оба иона оказываются в состоянии  ${}^4\text{I}_{15/2}$  ( $5765\text{-}6725\text{ см}^{-1}$ ), что приводит к очередной каскадной передаче энергии возбуждения на колебания решетки кристалла [14]. Очевидно, что в рассмотренном случае кросс-релаксация является причиной снижения квантового выхода люминесценции.

Процесс передачи возбуждения между двумя и более ионами, в результате которого один их ионов окажется в высоком возбужденном состоянии, называется up-конверсией. При этом ион, оказавшийся в высоком возбужденном состоянии, называется акцептором, а передавшие ему энергию возбуждения ионы – донорами. Пример up-конверсионного процесса представлен на рисунке 3.

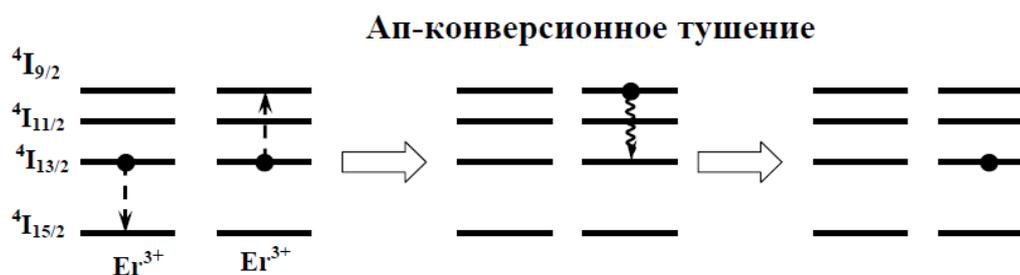


Рисунок 3 – Up-конверсионное тушение люминесценции ионов  $\text{Er}^{3+}$  и влияние на него миграции возбуждений [12].

Следует различать процесс последовательного поглощения фотонов, являющийся результатом взаимодействия оптического центра с поглощаемым светом, и up-конверсию, зависящую от взаимодействия оптических центров. Соотношение вероятностей безызлучательных и излучательных переходов полученного возбужденного состояния позволяет дать оценку роли up-

конверсионных процессов в материале [12]. В случае преобладания излучательных переходов  $ur$ -конверсия выступает как способ накачки уровней с высокой энергией. Напротив, когда преобладают безызлучательные переходы, это явление приводит к дополнительному каналу тушения люминесценции. Более подробная классификация  $ur$ -конверсии приведена в [15].

Таким образом, процессы безызлучательного переноса возбуждений могут по-разному влиять на спектрально-кинетические свойства стекол. При этом сами они определяются характером взаимодействия ионов оптического центра с окружающими его лигандами. Это взаимодействие зависит от энергий переходов, которые можно оценить на основании анализа интенсивностей полос поглощения в спектрах активированных РЗЭ материалов. Для изучения спектральных интенсивностей используется модель Джадда-Офельта, которая позволяет легче систематизировать сведения о координационном состоянии и излучательных свойствах редкоземельных ионов.

## **1.2 Природа спектров поглощения ионов лантаноидов и теория Джадда-Офельта**

Первые экспериментальные работы, посвященные оценке интенсивностей полос в спектрах активированных ионами РЗЭ материалов, позволили заключить, что переходы внутри  $4f^N$ -оболочки запрещены и предположить механизмы снятия запрета [16-18]. С помощью различных экспериментальных и расчетных методов были определены энергии большого числа переходов [19]. При разработке составов стекол необходимо измерять спектры поглощения и люминесценции, время затухания люминесценции, квантовый выход – т.е. характеристики, в которых заключена информация об абсолютных интенсивностях полос. Однако только малая часть этих данных опубликована в форме, позволяющей их сравнивать и использовать при разработке новых составов. По-видимому, одна из главных причин этого состояла в сложности компактного представления результатов [20].

Исследование поглощения и люминесценции ионов РЗЭ позволяет выявить их энергетическое строение, как в основном, так и в возбужденном состоянии и составить схему энергетических уровней ионов РЗЭ (рисунок 4). Изучение спектров поглощения и люминесценции ионов РЗЭ также позволяет оценить заселенность энергетических уровней активатора. Каждая полоса поглощения в стекле соответствует одному или нескольким переходам внутри 4f-оболочки между двумя  $^{2S+1}L_J$  уровнями иона. При этом переход не сопровождается изменением конфигурации, т.е. является внутриконтинуальным переходом. Основными признаками подобных переходов являются относительно узкие и малоинтенсивные полосы поглощения при отсутствии сильного смещения последних из-за влияния матрицы. Напротив, межконфигурационные переходы ( $4f^{N-1} \rightarrow 5d$ ) более подвержены влиянию внешнего поля, создаваемого окружающими активатор ионами. При интерпретации переходов внутри 4f-оболочки иона активатора рассматривают [21]:

- электродипольные переходы
- магнитодипольные переходы
- электроквадрупольные переходы.

Подавляющее большинство переходов, наблюдаемых у трехвалентных ионов РЗЭ, – электродипольные, несмотря на то, что такие переходы между уровнями одной конфигурации запрещены правилами отбора по четности. Этот запрет в той или иной степени может быть снят за счет нецентросимметричных взаимодействий ионов РЗЭ с окружением. Для описания интенсивности данных переходов используется теория Джадда-Офелта. Магнитодипольные переходы разрешены между состояниями одной четности, однако, вероятность этих переходов значительно меньше вероятностей электродипольных. Электроквадрупольные переходы гораздо слабее, чем магнитодипольные и электродипольные переходы. На сегодняшний день отсутствуют данные,

которые бы неопровержимо свидетельствовали о наличии подобных переходов в спектрах лантаноидов. Тем не менее, так называемые сверхчувствительные переходы рассматривается как псевдоквадрупольные, поскольку они подчиняется тем же правилам отбора, что и квадрупольный переход [21].

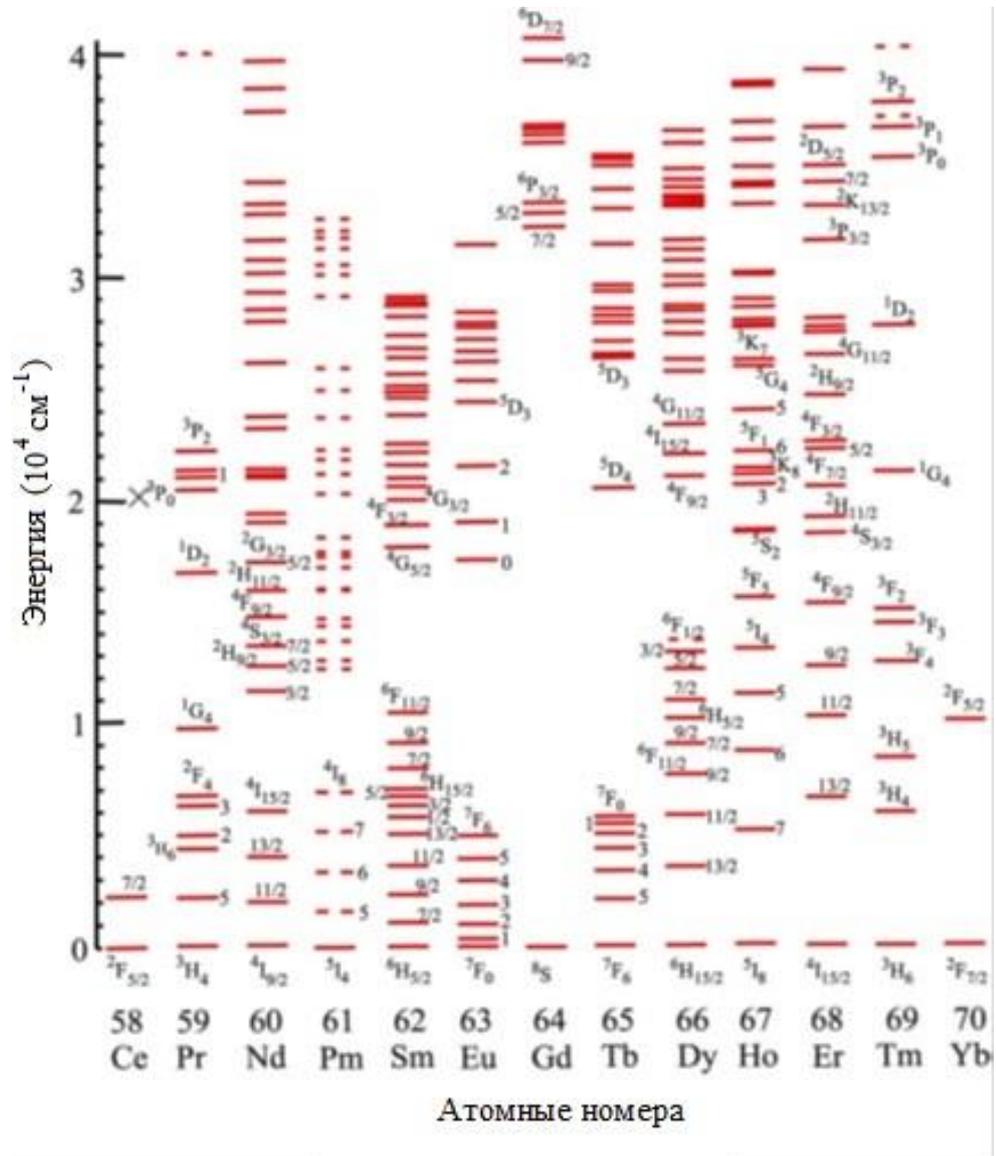


Рисунок 4 – Схема энергетических уровней ионов РЗЭ [19].

При создании активных сред большое значение имеют данные о структуре центров люминесценции, о процессах, происходящих в возбужденном состоянии, а также схема излучательных и безызлучательных переходов между уровнями этих центров. Большой вклад в количественное описание интенсивности полос в спектрах кристаллов и стекол,

активированных ионами актиноидов и лантаноидов, был внесен двумя независимыми работами Джадда и Офельта [22, 23]. Эти работы легли в основу, как дальнейших теоретических исследований, так и описания экспериментальных данных.

Спектры поглощения кристаллов, активированных ионами РЗЭ, представляют собой набор характеристических узких линий. В стеклах эти линии зачастую могут перекрываться и сливаться в одну полосу поглощения. Такой вид спектров активированных стекол представляется естественным, поскольку из-за разупорядоченности структуры стекла локальное окружение ионов РЗЭ варьирует от центра к центру и отдельные ионы активатора поэтому имеют разное положение энергетических уровней. Эти группы линий (в кристалле) или полосы (в стекле) поглощения соотносятся с определенными электронными переходами внутри 4f-оболочки или между 4f- и 5d-оболочками в ионах редких земель. Каждая полоса поглощения при этом соответствует переходу электрона с одного  $^{2S+1}L_J$  уровня на вышележащий возбужденный уровень [24]. Положения пиков поглощения в спектре может характеризовать электронную структуру 4f-оболочки РЗЭ. Поэтому на основании спектров поглощения и люминесценции материала можно получить энергетическую диаграмму для ионов РЗЭ. Расщепление этих полос под воздействием поля матрицы дает возможность оценить координацию лигандов вокруг иона РЗЭ, а также взаимодействие ионов между собой и с матрицей. При этом в основу количественных описаний интенсивностей подобных переходов было положено приближение, согласно которому разность энергий между уровнями значительно превышает диапазон энергий подуровней, на которые они расщепляются. Другими словами, при расчете пренебрегают расщеплением основного и возбужденного уровня, между которыми происходит исследуемый переход, по сравнению с энергетическим зазором между этими уровнями.

Сравнение теоретически рассчитанных величин сил осцилляторов с их экспериментальными значениями требует введения некоторых величин,

корректирующих особенности прохождения процесса в диэлектрической матрице: кратность вырождения основного состояния иона и учет воздействия матрицы на электронные состояния иона РЗЭ. Кратность вырождения основного состояния иона показывает, что все подуровни основного уровня равно заселены и возможен переход с любого из них. Учет взаимодействия иона с матрицей позволяет точнее рассчитать эффективное электрическое поле, реально воздействующее на ионы активатора.

Наиболее широкое распространение для описания экспериментальных данных получило следующее соотношение для силы осциллятора спектральной полосы, включающей все переходы  $S, L, J \rightarrow S', L', J'$  [25]:

$$f_{S,L,J \rightarrow S',L',J'} = \frac{8\pi^3 mc}{3hn^2 \bar{\lambda} g_A (2J + 1)} [\chi^{ed} S_{S,L,J \rightarrow S',L',J'}^{ed} + \chi^{md} S_{S,L,J \rightarrow S',L',J'}^{md}] \quad (1)$$

где  $f(S, L, J \rightarrow S', L', J')$  – сила осциллятора;  $S, L, J$  и  $S', L', J'$  – полные спиновый, орбитальный и угловой моменты основного и возбужденного состояния атома, соответственно;  $n$  – показатель преломления кристалла или стекла;  $h$  – постоянная планка;  $\bar{\lambda}$  – длина волны, соответствующая барицентру межмультиплетной полосы;  $J$  – полный угловой момент начального состояния;  $m$  – масса электрона;  $c$  – скорость света в вакууме;  $\chi^{ed} = \frac{(n_D^2 + 2)^2}{9n_D}$  и  $\chi^{md} = n_D$  – поправочные коэффициенты;  $S_{S,L,J \rightarrow S',L',J'}^{ed}$  и  $S_{S,L,J \rightarrow S',L',J'}^{md}$  – силы линий электродипольного и магнитодипольного переходов.

Для корректного сравнения экспериментальных и теоретических значений в расчет последних также вводятся поправочные коэффициенты, учитывающие воздействие на оптические центры кристаллического поля матрицы. Учет поправочных коэффициентов для изотропной диэлектрической среды базируется на двух предположениях:

1 переходы происходят под воздействием излучений, для которых матрица прозрачна;

2 ионы активатора расположены друг от друга достаточно далеко, чтобы можно было пренебречь взаимодействием между ними.

Таким образом, каждый РЗЭ ион можно рассматривать как изолированный оптический центр, расположенный в среде, характеризующейся определенным показателем преломления. Для расчета достаточно использовать показатель преломления, измеренный для линии натрия (589,3 нм,  $n_D$ ) [21]. Для электродипольных переходов поправочный коэффициент получается согласно лоренцовым поправкам. Для магнитодипольных переходов они высчитываются через  $\mu$  – магнитную постоянную. Таким образом, поправочные коэффициенты были равны:

$$\chi^{ed} = \frac{(n_D^2 + 2)^2}{9n_D}; \quad \chi^{md} = n_D \quad \text{в случае поглощения (2, 3)}$$

$$\chi^{ed} = \frac{n_D(n_D^2 + 2)^2}{9}; \quad \chi^{md} = n_D^3 \quad \text{в случае испускания (4, 5)}$$

При приближительных расчетах можно пренебречь магнитодипольной и электроквадрупольной составляющими в силу их малой величины. Таким образом, в первом приближении, сила осциллятора спектрально полосы зависит только от электродипольной компоненты. Так, на основании теории Джадда-Офельта можно оценить силу линии электродипольного перехода [22, 23, 25]:

$$\begin{aligned} S_{S,L,J \rightarrow S',L',J'}^{ed} &= \Omega_2 \|U^2\| + \Omega_4 \|U^4\| + \Omega_6 \|U^6\| = \\ &= \sum_{t=2,4,6} \Omega_t \langle S, L, J \| U^{(t)} \| S', L', J' \rangle, \end{aligned} \quad (6)$$

где  $\|U^2\|$ ,  $\|U^4\|$  и  $\|U^6\|$  – матричные элементы редуцированных тензорных операторов второго, четвертого и шестого рангов, а коэффициенты  $\Omega_2$ ,  $\Omega_4$  и  $\Omega_6$  – феноменологические параметры, применяемые в теории Джадда-Офельта.

Матричные элементы  $\|U^{(t)}\|$  вычисляются на основе волновых функций «свободного иона», соответствующих гипотетическим положениям неразрешенных на штрафовские компоненты энергетических уровней иона в исследуемой матрице. Они достаточно слабо зависят от активируемой матрицы.

Так, порядок изменений в их величинах при переходе от оксидной к фторидной матрице равен порядку погрешностей для расчета этих величин [20]. Наиболее сильные изменения имеют место при переходе от одного типа центров к другому. Согласно этому обычно при расчетах используют одни и те же значения для  $\|U^{(t)}\|$ , которые были получены авторами [26].

Экспериментально значения сил осцилляторов можно оценить в результате интегрирования значений коэффициента поглощения, соответствующих данному переходу [20]:

$$f_{S,L,J \rightarrow S',L',J'} = \frac{mc^2}{\pi e^2 N_{LN} \bar{\lambda}^2} \int k(\lambda) d\lambda, \quad (7)$$

где  $\int k(\lambda) d\lambda$  – интегральный коэффициент поглощения, зависящий от длины волны падающего излучения,  $N_{LN}$  – концентрация ионов активатора,  $e$  – заряд электрона.

Для вычисления значений параметров интенсивности переходов между различными уровнями в редкоземельном ионе, необходимо с учетом выражений 2, 4, 6, приравнять выражения 1 и 7. В итоге получаем ряд линейных уравнений общего вида:

$$f(S, L, J \rightarrow S', L', J') = \frac{8\pi^3 e^2 N_{RE} \bar{\lambda} (n^2 + 2)^2}{3ch9n(2J + 1)} \sum_{t=2,4,6} \Omega_t |\langle S, L, J || U^{(t)} || S', L', J' \rangle|, \quad (8)$$

Феноменологические параметры Джадда-Офельта содержат в себе всю информацию, характеризующую зависимость интенсивности спектральных полос от активируемой матрицы. Стоит отметить, что подобный способ характеристики интенсивности спектров компактнее, чем просто информация о силах осцилляторов отдельных полос поглощения, число которых может быть довольно велико [12, 20]. Также дальнейшее развитие теории и применение ее к реальным средам, позволило установить, что на изменение этих параметров влияют возмущения разного происхождения. По результатам расчета этих

параметров можно сделать вывод о характере связей между активатором и лигандами, а также о возможных их изменениях при изменении состава стекла.

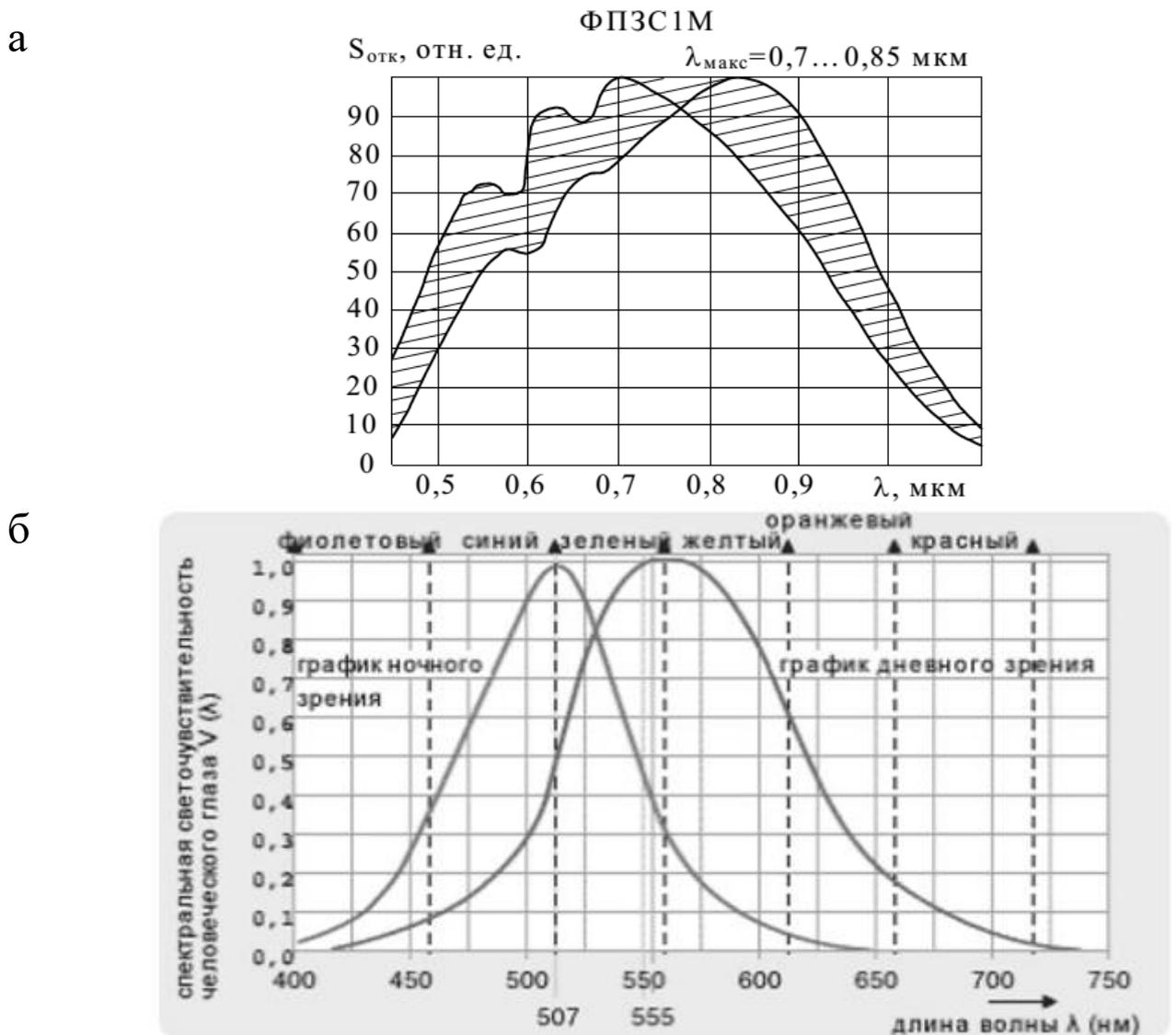


Рисунок 5 – Спектральная чувствительность кремниевого фотоприемника (а) [10] и человеческого глаза (б) [29].

Активированные редкоземельными ионами кристаллы и стекла, как было указано ранее, применяются в различных сферах. Среди них привлекают к себе внимание стекла, активированные ионами  $\text{Ce}^{3+}$  и  $\text{Tb}^{3+}$  [27] благодаря определенному набору их спектроскопических характеристик: высокий квантовый выход их люминесценции, расположение межконфигурационных полос поглощения в ближнем и вакуумном ультрафиолете. Тербий излучает

интенсивное зеленое свечение в области 480-570 нм, что совпадает с наибольшей спектральной чувствительностью человеческого глаза [28, 29], а так же подходит к области максимальной чувствительности большинства используемых в настоящее время малоинерционных детекторов излучения [10] (рисунок 5). Вместе с тем, при использовании этих ионов приходится решать проблемы снижения их фотоокисления, концентрационного тушения люминесценции, увеличения эффективности передачи им возбуждений от матрицы и сенсбилизации люминесценции ионов  $Tb^{3+}$  ионами  $Ce^{3+}$ .

### **1.3 Спектрально-люминесцентные свойства ионов Tb, Ce в кристаллических и стеклообразных матрицах**

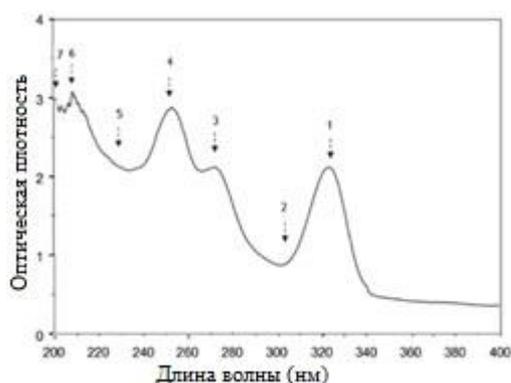
#### **1.3.1 Оптические свойства материалов, активированных ионами Ce**

Своеобразные свойства церия базируются на близости энергий внутренней только начинающей заполняться 4f-орбитали с энергиями внешних 5d- и 6s-орбиталей. [30, 31]. Церий в составе стекольной матрицы может реализовываться в двух степенях окисления +3 и +4, существование которых возможно из-за высокой энергии только начинающей заполняться 4f-орбитали, которая легко может потерять дополнительный электрон для большего снижения внутренней энергии [32-34]. Подобная легкость перехода между степенями окисления обусловила широкое использование в стекольной технологии церия в качестве протекторной добавки, обеспечивающей повышенную радиационную стойкость стекол [27]. Поэтому стекла с церием изначально заняли нишу материалов, устойчивых к УФ и ионизирующему излучению.  $Ce^{3+}$  обладает люминесцентными свойствами [35], что используется в различных преобразователях излучения. Присутствие большого количества  $Ce^{4+}$  может негативно сказаться на спектральных характеристиках стекол из-за появления характерного окрашивания. Несмотря на то, что окислительно-восстановительное равновесие обычно смещено в сторону  $Ce^{3+}$ , введение

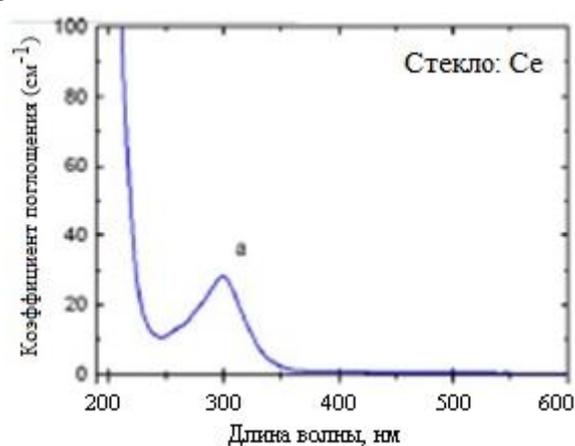
достаточно большого количества оксида церия в стекло (около 5 масс. %) может привести к появлению окрашивания. Поэтому при варке церий-содержащих стекол стоит уделять внимания созданию восстановительных условий в стекле [35].

Полосы поглощения и люминесценции, характерные для  $\text{Ce}^{3+}$ , располагаются в коротковолновой области, что связано с большим энергетическим зазором между основным и возбужденным уровнями для этого иона. Широкая полоса поглощения или серия более разрешенных полос переходов в случае кристаллов в диапазоне от 200 до 400 нм связана с  $4f^n-4f^{n-1}5d^1$  переходом  $\text{Ce}^{3+}$  [30, 36, 37].

а



б



в

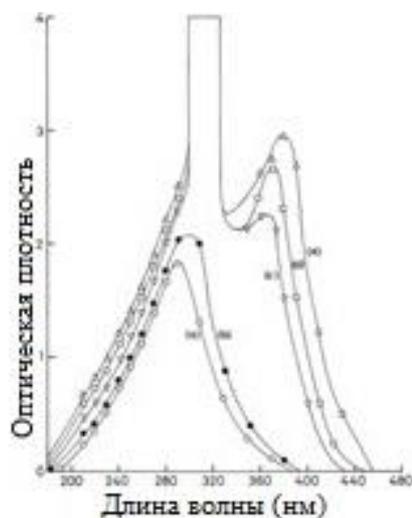


Рисунок 6 – Спектры поглощения церий-содержащих материалов: а – монокристалл  $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$ , допированный  $\text{Ce}^{3+}$  [38]; б – силикатное стекло, допированное  $\text{Ce}^{3+}$ , синтезированное в восстановительной атмосфере [37]; в – литий-алюмоборатное стекло с возрастающей концентрацией  $\text{Ce}^{3+}$ , толщина образца 2 мм [36].

На рисунке 6 представлены спектры поглощения литий-алюмооборатного и силикатного стекол и иттрий-алюмооборатного кристалла, допированных ионами церия, снятых при комнатной температуре. Видно, что линии, разрешенные в кристаллической матрице (рисунок 6, а), при введении в стекольную матрицу сливаются в одну широкую полосу поглощения (рисунок 6, б, в), что обусловлено неоднородным уширением полос поглощения, усиливающимся в стеклах из-за разупорядоченности их структуры по сравнению со структурой кристаллов.

Спектры люминесценции литий-алюмооборатного стекла и иттрий-алюмооборатного кристалла, активированных ионами церия, при комнатной температуре представлены на рисунке 7 (а, б). При возбуждении на длине волны 274 нм полосы люминесценции располагаются в диапазоне 300-400 нм. Также как и в случае с полосами поглощения, полосы люминесценции в стекле «размываются» и представляют собой полосу с одним четко выраженным максимумом. Переход  $4f^{n-1}5d^1-4f^n$  разрешен по правилам отбора, поэтому ему в различных материалах соответствует довольно малое время затухания люминесценции (десятки наносекунд), что учитывается при разработке материалов, требующих быстрого отклика [36-38].

Стоит отметить, что под воздействием лазерного излучения фемтосекундной длительности также наблюдается синее излучение, характерное для церия (рисунок 7, в). Расположение и максимум полосы люминесценции, полученной под воздействием фемтосекундного излучения, соответствует характерному для  $Ce^{3+}$  переходу  $4f^n \rightarrow 4f^{n-1}5d^1$ . Изучение спектров поглощения показало наличие характерной для  $Ce^{3+}$  полосы поглощения в районе 250-320 нм и отсутствие полосы поглощения в районе 800 нм. Это позволяет заключить, что ионы церия в стекле склонны к многофононному поглощению с последующей люминесценцией.

Материалы, обладающие быстрой кинетикой затухания люминесценции, являются перспективными при создании детекторов с высоким временным разрешением [9, 38]. Однако наличие примесей, вакансий и других дефектов структуры может создавать ловушки, из-за которых временные характеристики люминесценции могут значительно снижаться. Поэтому большое внимание уделено формированию оптических центров и схемам их взаимодействия между собой [38, 39].

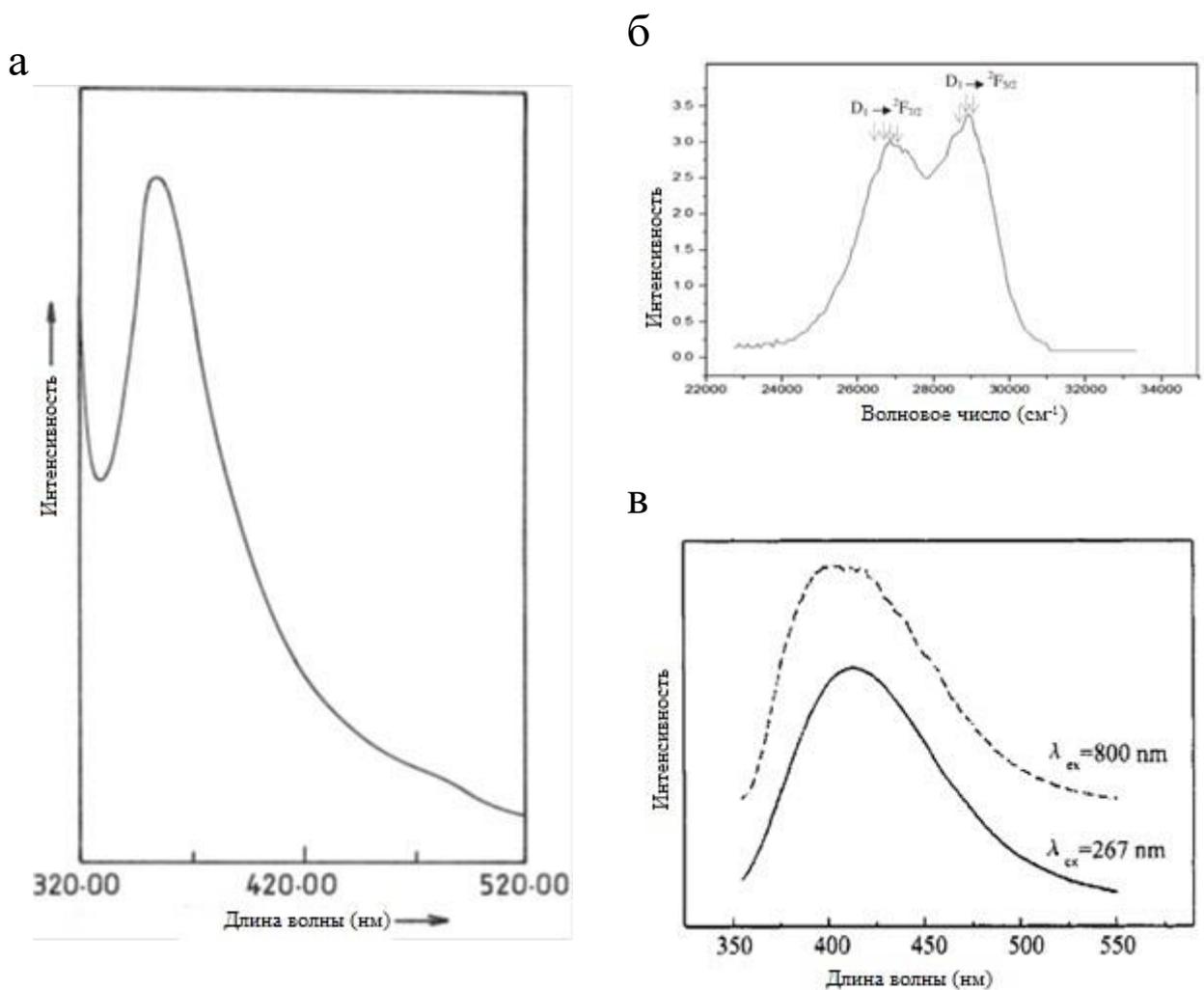


Рисунок 7 – Спектры люминесценции церий-содержащих материалов: а – литий-алюмоборатное стекло с концентрацией  $\text{Ce}^{3+}$  0.08 масс. % [36]; б – кристаллы  $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$ , допированные  $\text{Ce}^{3+}$  [38]; в – стекло ВК7, активированное  $\text{Ce}^{3+}$ , под воздействием лазерного излучения фемтосекундной длительности (прерывистая линия) и излучения (267 нм) ксеноновой лампы [40].

Изучение люминесценции ионов церия в кварцевых золь-гель стеклах выявило существование двух видов оптических центров  $\text{Ce}^{3+}$ , отличающихся ближайшим окружением [39]. Их относительные концентрации зависят от общего содержания ионов церия и условий получения стекла (на воздухе или в вакууме). При этом повышение концентрации церия приводит к увеличению  $\text{Ce}^{4+}$  даже при синтезе в вакууме. У низколегированный стеклок обнаружено значительное увеличение квантового выхода люминесценции  $\text{Ce}^{3+}$ , по сравнению с ожидаемым, за счет фотовосстановления при возбуждении части  $\text{Ce}^{4+}$  до трехзарядного состояния и безызлучательной передачи энергии возбуждения от последнего к оптическим центрам  $\text{Ce}^{3+}$  [39].

### 1.3.2 Оптические свойства материалов, активированных ионами Tb

Тербий может присутствовать в составе стекла в двух степенях окисления +3 и +4, что объясняется устойчивостью  $4f^7$  конфигурации. Однако, также как и в случае с церием, люминесцентными свойствами обладает только низшая степень окисления. Поэтому при синтезе стекол с добавками оксида тербия также требуется уделять внимание окислительно-восстановительным условиям варки. Для  $\text{Tb}^{3+}$  характерно большое количество интенсивных полос в УФ области спектра (рисунок 8, а).

В спектре поглощения присутствуют также полоса в видимой области спектра, однако ее интенсивность настолько мала, что стекла прозрачны и бесцветны [34, 43, 44]. Тербий привлекал к себе меньше внимания, что связано с достаточно трудной интерпретацией его спектров из-за большого количества близко расположенных энергетических уровней, а также относительно широких полос поглощения и люминесценции [42, 45]. Усложняет интерпретацию и частое перекрытие полос его поглощения фундаментальным поглощением самого материала. Можно отметить, что

полосы поглощения располагаются примерно на одних длинах волн, однако их относительная интенсивность и наличие в спектре может меняться в зависимости от состава стекла (рисунок 8).

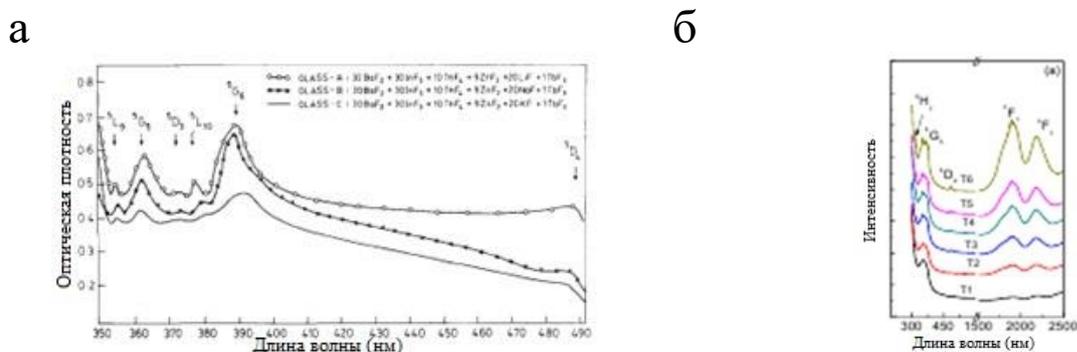
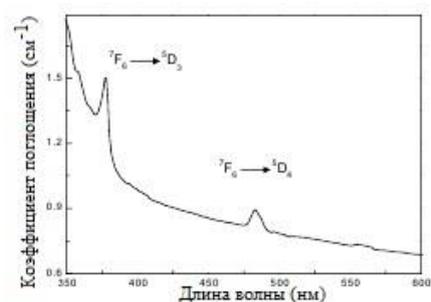


Рисунок 8 – Спектры поглощения: а – фторидных стекол, активированных тербием [25]; б – стекло системы  $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-BaO}$  по мере увеличения концентрации  $\text{Tb}_4\text{O}_7$  от 0,1 до 2 мол. % (Т1-Т6) [41]; в – стекла системы  $\text{SiO}_2\text{-GeO}_2\text{-Na}_2\text{O}$  с 0,9 мол. %  $\text{Tb}_2\text{O}_3$  [42].

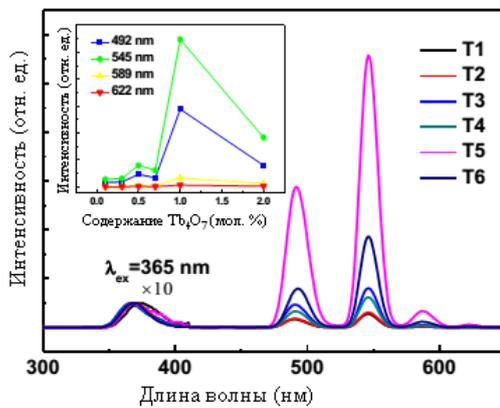
В



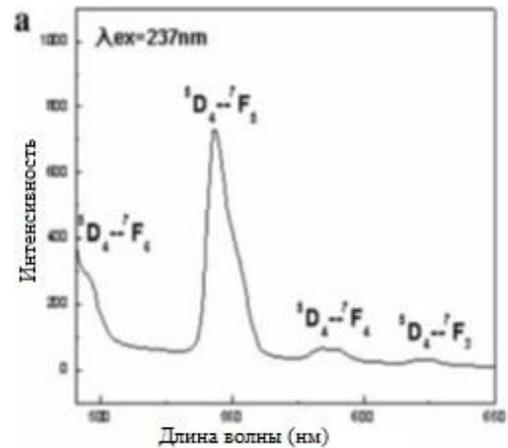
Для  $\text{Tb}^{3+}$  характерны два набора полос люминесценции при возбуждении УФ излучением: в области 340-460 нм (синяя линия) и 470-630 нм (зеленая линия) (рисунок 9, а, в). Зачастую в матрицах наблюдают только низкоэнергетическое свечение (рисунок 9), так как интенсивность и длительность высокоэнергетического свечения зависит от состава стекла, концентрации тербия и температуры съемки. В частности значительно снижается интенсивность синей люминесценции  $\text{Tb}^{3+}$  при повышении концентрации в силикатных стеклах или при переходе к фосфатным и боратным матрицам [46]. Спектр люминесценции в зеленой области спектра состоит из 4 полос с максимумами при  $\sim 490, 545, 590$  и  $620$  нм. Эти полосы соответствуют  $^5D_4 \rightarrow ^7F_j$  ( $j=6, 5, 4, 3$ ) переходам (рисунок 9, б, в). Отсутствие излучения с  $^5D_3$  уровня в различных матрицах может объясняться наличием в

ближайшем окружении колебательных группировок, например высокочастотных осцилляторов  $[\text{BO}_3]^{3-}$  в случае боратных стекол и кристаллов, которые повышают вероятность безызлучательных переходов [47]. Для различных матриц наиболее интенсивным переходом в зеленой области спектра является  $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$  в районе  $\sim 545$  нм (рисунок 9). Экспоненциальный характер затухания для обеих полос люминесценции характерен для боратных стекол, в случае же фосфатных и силикатных стекол длинноволновая люминесценция затухает по экспоненте при концентрациях активатора порядка 10 масс. % [46].

а



б



в

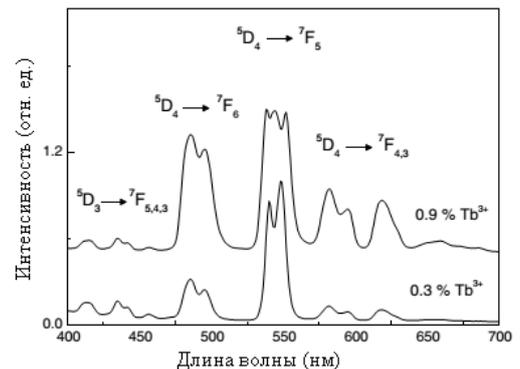


Рисунок 9 – Спектры люминесценции: а – стекло системы  $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-BaO}$  с увеличением концентрации  $\text{Tb}_4\text{O}_7$  от 0,1 до 2 мол. % (Т1-Т6), на вставке отображена зависимость интегральной интенсивности полос люминесценции от концентрации  $\text{Tb}_4\text{O}_7$  [41]; б – кристалла  $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4:\text{Tb}$  (11%); [47]; в – стекло системы  $\text{SiO}_2\text{-GeO}_2\text{-Na}_2\text{O}$  с 0,3 и 0,9 мол. %  $\text{Tb}_2\text{O}_3$  [42].

Повышение концентрации оксида тербия в составе исследуемых материалов приводит к закономерному усилению интенсивности полос поглощения и люминесценции. Однако при достижении определенной концентрации интенсивность люминесценции начинает снижаться, что



### 1.3.3 Спектрально-люминесцентные характеристики стекол, соактивированных ионами Tb и Ce

Перекрытие полос поглощения и люминесценции  $\text{Ce}^{3+}$  и  $\text{Tb}^{3+}$  в различных матрицах предполагает возможность безызлучательной передачи энергии между ними. Действительно,  $\text{Ce}^{3+}$  используется в качестве сенсбилизатора люминесценции  $\text{Tb}^{3+}$  в кристаллах и стеклах [50-64]. Отмечено, что добавки  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  или  $\text{CeO}_2$  влияют не только на радиационно-оптическую устойчивость, но и длительность послесвечения  $\text{Tb}^{3+}$  [62, 63]. Имеются работы, посвященные фотохромным свойствам церий- и тербий-содержащих стекол [27, 40]. Однако в случае применения люминесцирующих стекол в качестве визуализаторов появление окраски под воздействием падающего излучения крайне нежелательно.

Согласно представлениям о структуре стекла, базирующимся на принципах кристаллохимии, введение модификатора в состав матрицы приводит к увеличению расстояния между ионами редкоземельных активаторов, входящих в “полярные” микрообласти [65]. Следовательно, стекло, которое содержит более одного модификатора, обеспечивает более равномерное распределение их ионов в структуре и позволяет повысить их содержание в матрице без возникновения эффектов концентрационного тушения люминесценции. Обмен энергией между матрицей и центрами люминесценции посредством введения дополнительного иона также может увеличить эффективность люминесценции.

Увеличение интенсивности люминесценции без повышения концентрации вводимого активатора за счет введения сенсбилизатора было продемонстрировано на примере трехкомпонентных боратных стекол [60]. В данных стеклах выявлен безызлучательный перенос энергии возбуждения от ионов  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$  к иону  $\text{Tb}^{3+}$  (таблица 1). Эффективная передача энергии возбуждения от ионов  $\text{Ce}^{3+}$  к  $\text{Tb}^{3+}$  также установлена для

других матриц: фосфатных [51, 52, 55], германатных [44, 64], силикатных [53, 57, 58].

Таблица 1 – Интенсивность свечения стекол, активированных одним или двумя ионами РЗЭ [60]

Относительная интенсивность люминесценции Tb <sup>3+</sup>	Относительная интенсивность люминесценции Tb <sup>3+</sup> , сенсibilизированного ионами		
	Ce <sup>3+</sup>	Gd <sup>3+</sup>	Dy <sup>3+</sup>
1	2,4	1,8	1,6

Наличие передачи энергии от Ce<sup>3+</sup> к Tb<sup>3+</sup> при их совместном введении в цинк-фосфатную матрицу подтверждается при сравнении спектров люминесценции стекол, активированных только Tb<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup> и Ce<sup>3+</sup> и только Ce<sup>3+</sup> [55]. Люминесценцию стекла с Tb<sup>3+</sup> возбуждали при 378 нм, а для стекол с Ce<sup>3+</sup> – при 290 нм, что соответствует максимуму на спектре возбуждения люминесценции для данных ионов (рисунок 12).

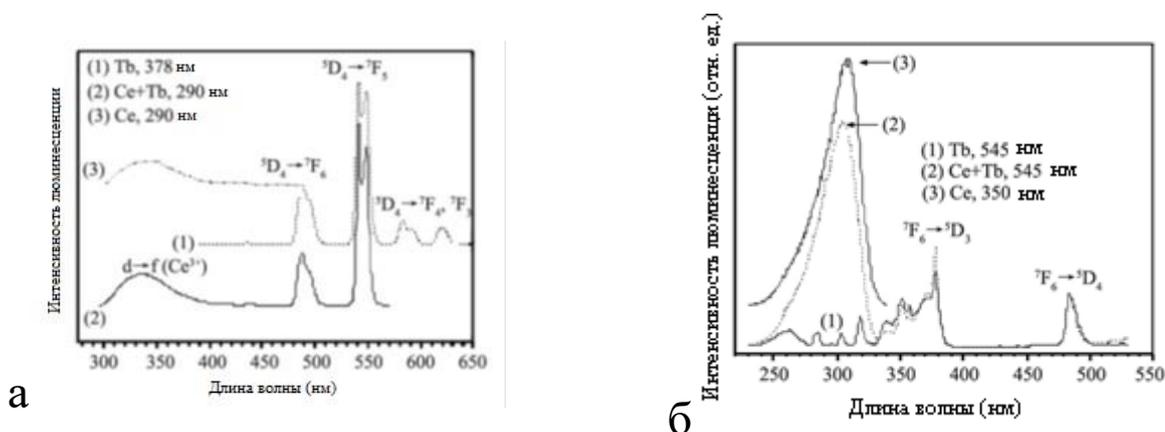


Рисунок 12 – Спектры люминесценции (а) и возбуждения люминесценции (б) стекол системы 45ZnO-50P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-50Ln<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Ln=Y, Tb, Ce), допированных Tb<sup>3+</sup> (1), Tb<sup>3+</sup>/Ce<sup>3+</sup> (2) и Ce<sup>3+</sup> (3) [55].

Как видно, спектр люминесценции соактивированного Ce<sup>3+</sup> и Tb<sup>3+</sup> стекла включает в себя полосы, характерные для каждого из ионов. Для подтверждения передачи энергии возбуждения от ионов Ce<sup>3+</sup> к ионам Tb<sup>3+</sup> было

проведено измерение люминесценции активированного только  $Tb^{3+}$  стекла при возбуждении на 290 нм, которое практически не показало наличия люминесценции [55].

На рисунке 13 показано уменьшение интенсивности люминесценции  $Ce^{3+}$  при одновременном усилении таковой для  $Tb^{3+}$  в стекле, соактивированном обоими ионами. Оценка эффективности передачи энергии от церия к тербию в силикатной матрице показала, что она не превышает 10% [61].

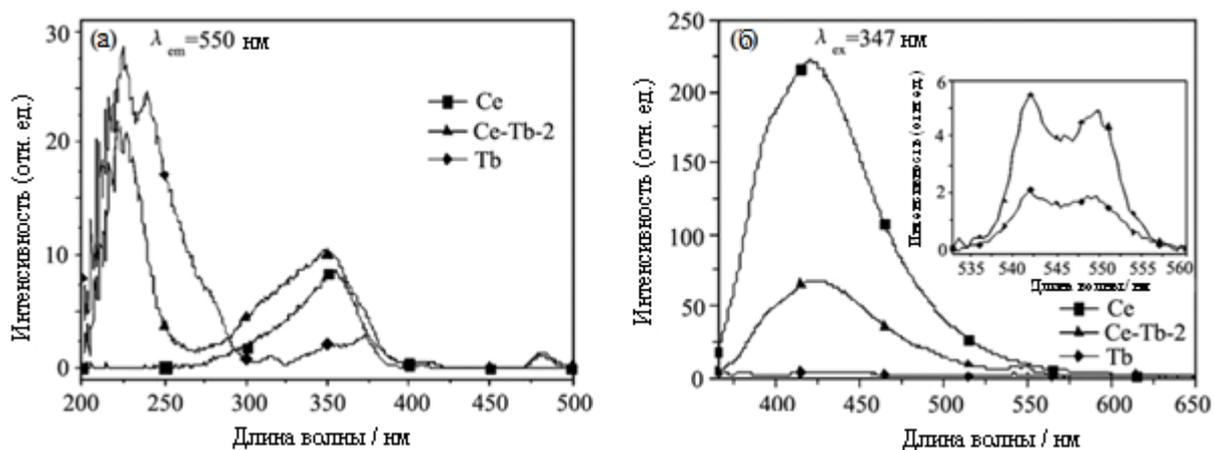


Рисунок 13 – Спектр возбуждения люминесценции (а) и люминесценции (б) стекла системы  $SiO_2-BaO-Al_2O_3-R_2O$  ( $R=Li, Na, K$ ), допированного  $Ce^{3+}$  (квадраты),  $Tb^{3+}/Ce^{3+}$  (треугольники) и  $Tb^{3+}$  (ромбы) [61].

В силикатных стеклах также была рассмотрена возможность передачи энергии при люминесценции под воздействием рентгеновского излучения. В статье представлены данные о люминесценции, возбуждаемой при напряжении 80 кВ и силе тока 6 мА. Показано, что интенсивность люминесценции под воздействием рентгеновского излучения у стекол барий-алюмосиликатной системы для  $Ce^{3+}$  значительно ниже, чем таковое для  $Tb^{3+}$ . Более того, уменьшение соотношения  $Tb^{3+}/Ce^{3+}$  приводит к снижению интенсивности люминесценции  $Tb^{3+}$ .

Отмечается повышение устойчивости к высокоэнергетическому излучению для Ce-Tb-активированных силикатных стекол при введении относительно малых концентраций церия (рисунок 14) [66].

Видно, что интенсивность люминесценции стекла, активированного лишь тербием, падает после воздействия излучения. При этом в самом стекле появляются окрашивающие центры, обуславливающие снижение прозрачности. Введение оксида церия предотвращает появление центров окрашивания, что связано с относительной легкостью перезарядки ионов церия в стекле. Введение относительно малых концентраций  $\text{CeO}_2$  (0,8 масс.%) позволяет полностью убрать эффект снижения интенсивности люминесценции  $\text{Tb}^{3+}$ , появляющийся за счет облучения (рисунок 15). Дальнейшее увеличение концентрации оксида церия приводит к снижению эффективности люминесценции  $\text{Tb}^{3+}$  вследствие полного поглощения излучения ионами  $\text{Ce}^{4+}$  [66].

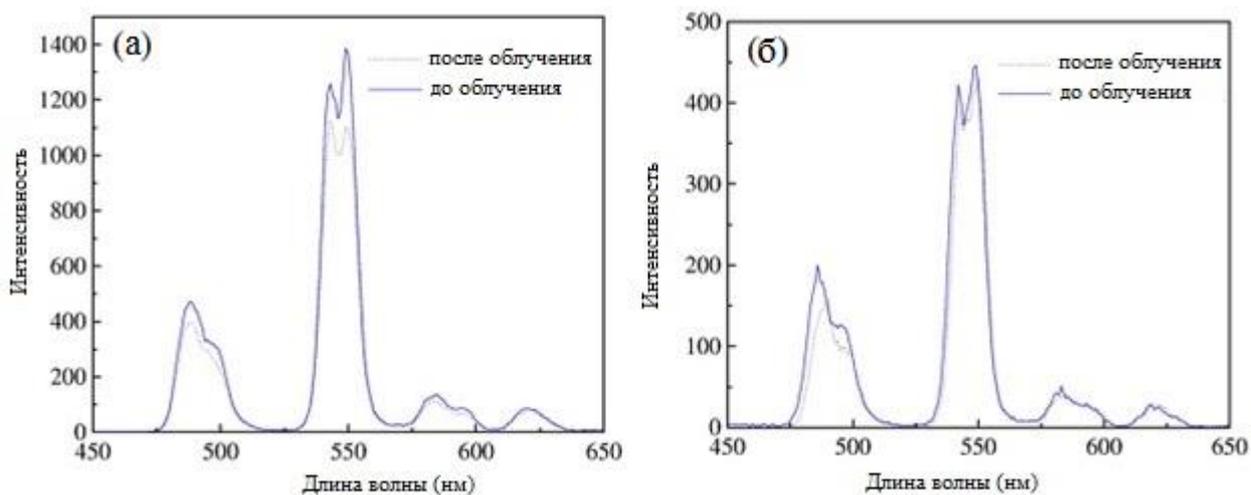


Рисунок 14 – Изменение интенсивности люминесценции силикатного стекла, активированного только  $\text{Tb}^{3+}$  (а) и соактивированного  $\text{Ce}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$  (б) [66].

Вслед за силикатными матрицами возможность люминесценции и передачи энергии возбуждения под воздействием излучения с высокими энергиями изучалось также и у германатных, преимуществом которых являются большие значения плотности стекол [44, 64]. В [44] отмечается, что введение 0,5-1 масс. %  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  значительно повышает радиационно-оптическую устойчивость исследуемых стекол. Однако в [64] упоминают о необходимости подбора восстановительных условий синтеза для гадолиний-борогерманатных

стекло с введением  $\text{CeO}_2$ , так как при реализованных условиях синтеза интенсивность рентгенолюминесценции  $\text{Ce}^{3+}$  была низка из-за большого содержания  $\text{Ce}^{4+}$  ионов в стекле. В то же время  $\text{Tb}^{3+}$  демонстрирует эффективную люминесценцию в синей области спектра при малых концентрациях и в зеленой области при больших (от 1 масс. %). При этом форма и положение пиков на спектрах рентгенолюминесценции сопоставимы с таковыми для спектров фотолюминесценции. Вывод о передаче энергии от ионов  $\text{Gd}^{3+}$  к ионам  $\text{Tb}^{3+}$  авторы делают по наличию усиления интегральной интенсивности люминесценции тербия в соактивированном стекле.

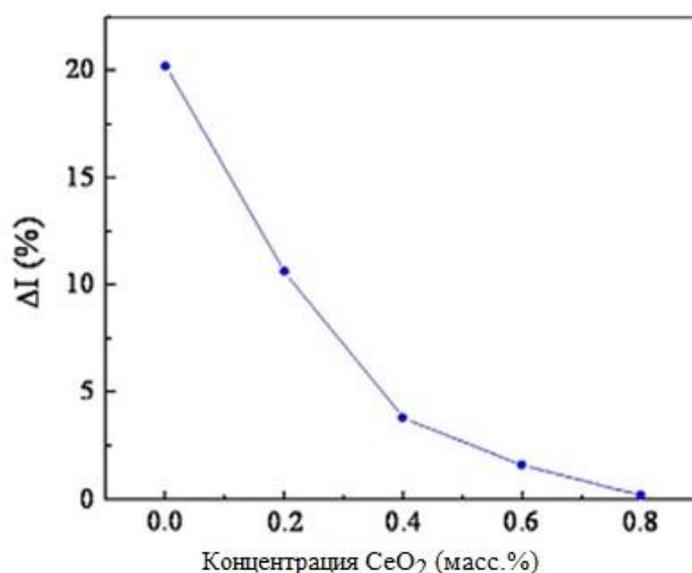


Рисунок 15 – Зависимость разности между интенсивностями люминесценции силикатного стекла, соактивированного  $\text{Ce}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ , до и после облучения рентгеновским излучением от концентрации вводимого оксида  $\text{CeO}_2$  [66].

Эффективность безызлучательного переноса увеличивается с увеличением концентрации вводимых активаторов, и как следствие уменьшению расстояния между ними. При этом она зависит от соотношения концентраций соактиваторов. Показано, что увеличение соотношения между РЗЭ в пользу тербия позволяет увеличить интенсивность сенсibilизации его люминесценции [51, 52, 58, 61].

### 1.3.4 Влияние условий варки стекол на восстановление $\text{Ce}^{4+}$ и $\text{Tb}^{4+}$

При синтезе на воздухе иттрий-алюмоборатных стекол с введением  $\text{CeO}_2$  и/или  $\text{Tb}_4\text{O}_7$ , значительная часть ионов лантаноидов может реализовываться в форме  $\text{Ce}^{4+}$  и  $\text{Tb}^{4+}$ , которые не обладают люминесцентными свойствами и окрашивают стекло в желто-коричневый свет.

Элементы, обладающие переменной валентностью, находятся в стекле одновременно во всех своих валентных состояниях, между которыми устанавливается равновесие. При этом электронная конфигурация подобных ионов влияет на оптические свойства стекол, например светопропускание. Для достижения заданных характеристик равновесие между различными валентными состояниями иона специально смещают в необходимую сторону путем изменения окислительно-восстановительных условия варки [35, 67, 68]:

1. состав стекла (соотношение между основными и кислотными оксидами);
2. температура и продолжительность варки;
3. атмосфера в печи;
4. содержание окислителей/восстановителей, в том числе самого красящего элемента и других элементов переменной валентности.

Специально вводимые в состав стекла окислители и восстановители, как правило, оказывают наибольшее влияние на степень окисления элементов с переменной валентностью [35, 67]. Известно, что эффективным восстановителем является мышьяк ( $\text{As}_2\text{O}_3$ ), однако под действием коротковолнового излучения в стекле может проходить реакция:



которая приводит к возникновению желтого окрашивания (явление соляризации) [35]. Поэтому при обесцвечивании мышьяк рекомендовано заменять другими восстановителями, например,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  [35, 67].

Сурьма относится к пятой подгруппе периодической системы элементов им. Д.И. Менделеева, по своим свойствам она близка к мышьяку и висмуту. Электронная конфигурация внешней оболочки сурьмы в основном состоянии –  $4s^2 4p^3$ , что обуславливает большую долю химических свойств элемента. Однако влияние заполненной d-орбитали отличает свойства Sb от свойств более легких элементов пятой подгруппы [33, 69].

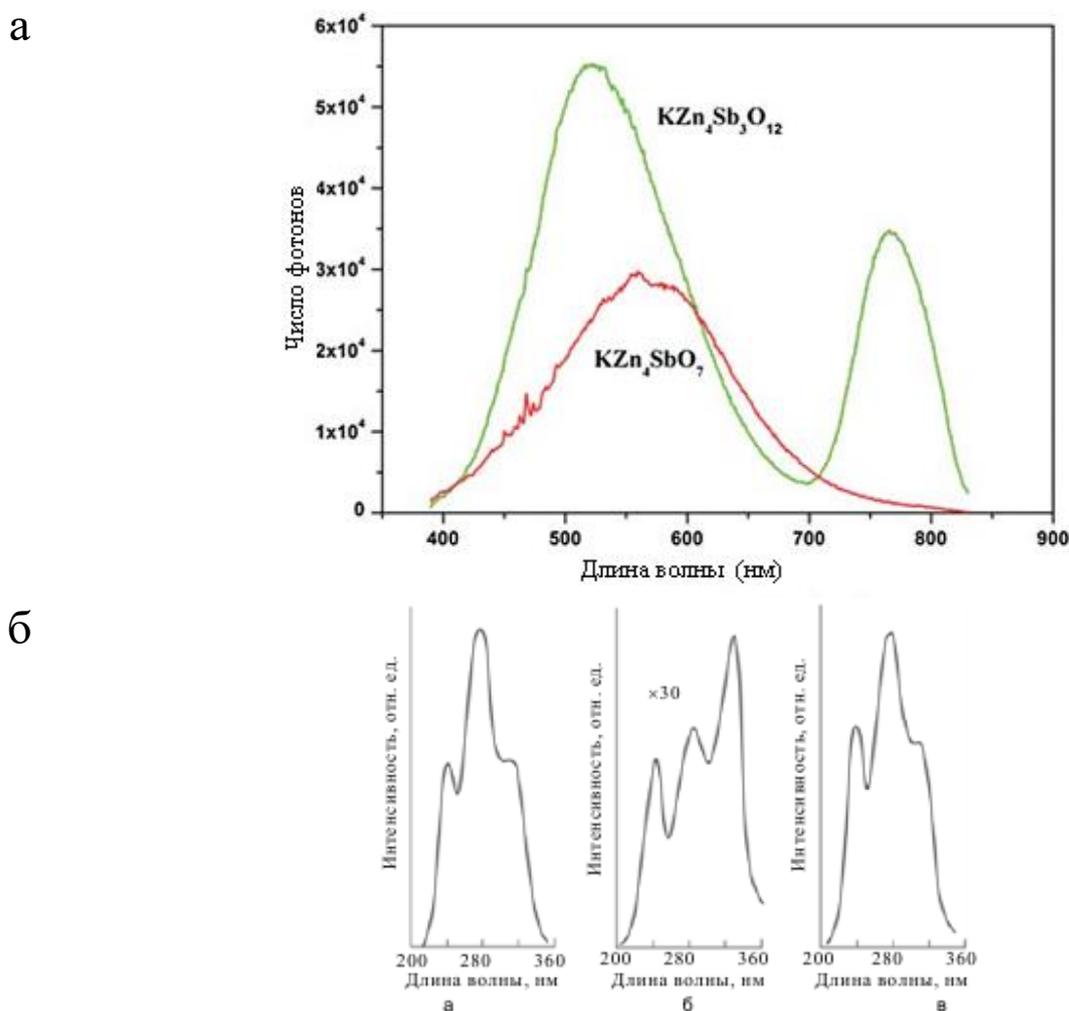


Рисунок 16 – Спектры люминесценции  $Sb^{5+}$  в кристаллах  $KZn_4SbO_7$  (красная кривая) и  $KZn_4Sb_3O_{12}$  (зеленая кривая) [72] (а); спектры возбуждения люминесценции в стеклах системы  $Na_2O-ZnO-Al_2O_3-SiO_2-NaF-NaBr$  с добавками  $CeO_2$  и  $Sb_2O_3$  (до УФ облучения, а; после УФ облучения в течении 30 мин, б; после ТО при  $450^\circ C$  в течении 1ч, в. Длина волны люминесценции 367 нм) [71] (б).

В стекловарении известны различные способы применения сурьмы: в качестве глушителя, красителя («сурьяный рубин», совместно с введением

серы и угля) и катализатора кристаллизации (ситаллоцемент) [74]. Она может также применяться в качестве восстановителя или окислителя, которые можно применять в случаях, если нельзя использовать соединения мышьяка [67, 71]. Известно, что введение оксида сурьмы в небольших концентрациях не приводит к окрашиванию стекла. Это подтверждается данными о том, поглощение сурьмы в обеих валентных формах находится в УФ области спектра [71, 72]. Для сурьмы характерна люминесценция под воздействием УФ (рисунок 16), причем ее характеристики зависят от матрицы и теплового прошлого стекла [71, 72]. Показана возможность безызлучательной передачи возбуждения между  $Sb^{3+}$  и  $Ce^{3+}$  [66] и  $Sb^{3+}$  и  $Tb^{3+}$  [73]. При этом в случае тербия отмечается заметное увеличение интенсивности его люминесценции.

Природа матрицы, помимо структуры энергетических уровней активатора, в определенной степени обуславливают эффективность безызлучательного переноса возбуждений. Недавно [6] сообщалось, что иттрий-алюмооборатные стекла с составом вблизи стехиометрии хантита (хантитоподобные стекла) характеризуются рекордной для оксидных матриц величиной ( $\approx 0,67$  нм) минимального расстояния между ионами редкоземельных активаторов, что способствует достижению пониженных значений эффективности концентрационного тушения люминесценции. Учитывая изложенное, а также возможность введения в данные стекла до 12 мол. % редкоземельных оксидов, интересно рассмотреть характеристики иттрий-алюмооборатной матрицы.

#### **1.4 Стеклообразование и кристаллизация в системе $Y_2O_3-Al_2O_3-V_2O_5$**

Упорядоченная структура кристалла ограничивает возможное содержание активатора, так как он может вводиться или путем изоморфного замещения, или в очень небольших объемах в качестве примеси. Стекло же за счет своей разупорядоченной структуры хорошо подходит для введения

относительно больших концентраций РЗЭ. На данный момент существует большое количество как перспективных, так и используемых составов стекол, которые применяются в оптике наряду с кристаллическими материалами.

Однако, еще до достижения предельных концентраций, ионы РЗЭ в стеклах начинают испытывать эффекты, связанные с концентрационным тушением. Поэтому исследование поведения активаторов в стеклах различных составов до сих пор имеет большое значение. Известно, что редкие земли очень плохо растворяются в однокомпонентных стеклах [74]. Высокий заряд ионов РЗЭ определяет то, что они создают в матрице высокую напряженность электрического поля. Для компенсации этой напряженности необходима возможность координировать эти ионы немостиковыми атомами кислорода, что в жесткой сетке однокомпонентного стекла сделать достаточно трудно. Поэтому энергетически выгодным становится сегрегация этих ионов с образованием общего окружения немостиковыми атомами кислорода. В предельных случаях подобное утеснение может приводить к ликвации или кристаллизации стекол. Если даже сегрегация визуально не проявляется в фазовом разделении стекла, то она может существенно влиять на процессы передачи в нем энергии возбуждения. При этом уже в тройных системах, например с введением  $Al_2O_3$ , интервал стеклообразования начинает значительно расширяться [74]. По-видимому, это связано с увеличением количества немостиковых кислородов в многокомпонентных стеклах, которое до определенного момента позволяет компенсировать заряд ионов РЗЭ без их сегрегации.

В случае планарных усилителей или лазерных микрочипов, размеры которых не превышают нескольких сантиметров, усиление может быть достигнуто только путем увеличения концентрации РЗЭ в стекле. Так как эффективность безызлучательного взаимодействия активаторов обратно пропорциональна расстоянию между ними, требуется обеспечить

сохранение определенного минимального расстояния между оптическими центрами (Ln-Ln) [5]. В сравнении со стеклами кристаллы имеют, как правило, большие расстояния между активаторами (Ln-Ln) (таблица 2). В то же время получение кристаллов сложного химического состава сдерживается технологическими факторами, связанными с их выращиванием в многокомпонентных системах [75].

Таблица 2 – Кристаллы с максимальным расстоянием  $R_{\text{Ln-Ln}}$  между РЗЭ [5]

Кристалл	Минимальное расстояние Ln-Ln, Å
$\text{LnK}_5\text{Li}_2\text{F}_{10}$	6,7
$\text{Na}_5\text{Ln}(\text{WO}_4)_4$	6,45
$\text{LnAl}_3\text{B}_4\text{O}_{12}$	5,9
$\text{LnLiP}_4\text{O}_{12}$ , $\text{LnKP}_4\text{O}_{12}$	5,6
$\text{LnP}_3\text{O}_9$	5,2
$\text{LnP}_5\text{O}_{14}$	5,2

Перспективными материалами для введения РЗЭ являются двойные бораты, изоструктурные природному минералу хантиту ( $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ), с общей формулой  $\text{LnM}_3(\text{BO}_3)_4$ , где Ln – Y и лантаноиды, а M – Al, Fe, Cr, Ga, Sc. Первые представители этого семейства синтезированы и описаны еще в 60-х годах прошлого века [8, 76]. Тогда же была продемонстрирована возможность замещения между ионами редких земель (Ln), а также взаимозаменяемость между представителями группы M [8]. В более поздних работах неустойчивость некоторых двойных боратов объяснялась слишком большим различием между радиусами Ln и M [77]

Кристаллическая структура редкоземельных алюмоборатов с общей формулой  $\text{LnAl}_3(\text{BO}_3)_4$  относится к тригональной пространственной группе R32 [78, 79]. Основу структур этих соединений составляют Ln- и Al-полиэдры, а атом бора находится в изолированных треугольниках. Причем в зависимости от

второй координационной сферы треугольники  $[\text{BO}_3]^{3-}$  могут быть правильными и равнобедренными, смотря от того окружены они или шестью ионами  $\text{Al}^{3+}$  или четырьмя ионами  $\text{Al}^{3+}$  и двумя ионами  $\text{Y}^{3+}$  [77, 80]. Атомы Ln располагаются на поворотных тройных осях (симметрия позиции 32) в искаженных призмах из атомов кислорода. Призмы отделены друг от друга чередующимися с ними вдоль тройных осей атомами бора-1 в правильных треугольниках с одной стороны и М-октаэдрами с другой стороны. Указанные октаэдры соединяются между собой ребрами, образуя закрученные вытянутые вдоль тройной оси колонки. Между этими колонками располагается равнобедренные треугольники кислородных атомов с бором-2 в центре. Их плоскости почти перпендикулярны оси (рисунок 17) [77,80].

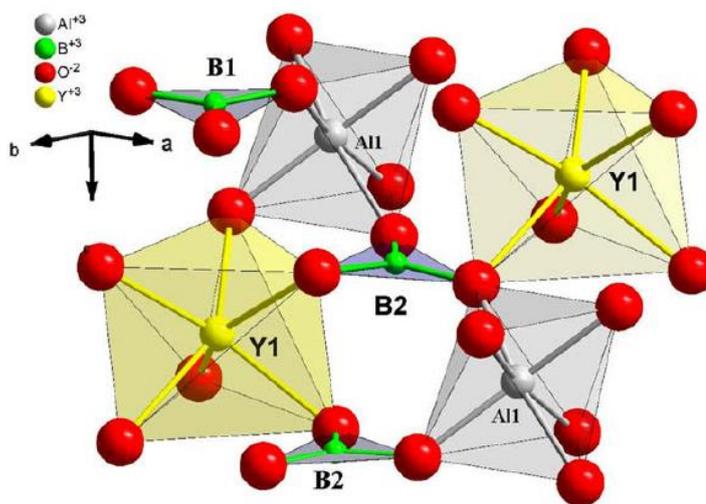


Рисунок 17 – Кристаллическая структура  $\text{LnM}_3(\text{BO}_3)_4$  [80].

В результате построения структуры, атомы каждого редкоземельного иона не имеют общих атомов кислорода, иными словами кислородное окружение индивидуально для каждого иона РЗЭ. Это позволяет рассматривать данные кристаллы в качестве высококонцентрированной среды для производства миниатюрных люминесцирующих экранов и волоконных преобразователей. Однако инконгруэнтный характер плавления и склонность расплава к стеклованию приводят к тому, что выращивать кристаллы можно

только раствор-расплавным методом, причем скорости роста обычно не превышают 1 мм в сутки [81].

Тем не менее, кристаллы  $YAl_3(BO_3)_4$ , являются привлекательной матрицей для введения люминесцирующих ионов. Это обусловлено их химической стабильностью, нецентросимметричной структурой, а также высокой прозрачностью в видимой области спектра [8, 82-84].

Большое удельное содержание оксида бора в составе хантитоподобных боратов и его высокая склонность к стеклообразованию, затрудняющая получение монокристаллов, предполагают возможность создания стекол, близких по своему составу к стехиометрии кристалла [7].

Исследованию стеклообразования и кристаллизации в иттрий-алюмоборатных системах посвящено много работ [74, 85-101]. В случае стекол в них рассматриваются интервалы стеклообразования и изменения свойств в зависимости от состава. Первые исследования были посвящены наиболее простым для изучения свойств двойным системам  $Ln_2O_3-B_2O_3$  [86-90]. При изучении боратных стекол с РЗЭ было установлено, что для этих двойных систем характерно наличие ликвации: от очень малых (менее 0,5 мол. %) до значительных концентраций редкоземельных оксидов 21,5-32,0 мол. % ( $La_2O_3-Lu_2O_3$ ) [87-89]. Согласно общепринятой модели структуры таких стекол, ионы лантаноидов располагаются в промежутках между цепочками  $(B_3O_6)_\infty$  [74, 87, 100]. Отмечают расширение области стеклообразования с повышением атомного номера вводимого редкоземельного элемента. Однако возможность формирования двойных боратных стекол с РЗЭ с атомным номером более 62 была поставлена под сомнение [88], хоть в некоторых работах утверждали о синтезе небольших количеств стекол с каждым из РЗЭ [87]. Это объяснили началом перекрытия электронных облаков атомов кислорода из-за снижения расстояния между  $(B_3O_6)_\infty$  цепочками [87-89]. Одновременно с данными о трудности получения стекол с оксидами редких земель в двойных боратных

системах было показано получение церий-боратного стекла с содержанием оксида церия 68 мол. % [74]. Возможность стеклообразования при введении такого большого количества редкоземельного оксида в стекло объясняли присутствием оксида церия в двух своих валентных состояниях. Можно предположить, что введение редкоземельных ионов в двух степенях окисления может значительно увеличить области стеклообразования в боратных системах.

Как упоминалось выше, введение дополнительных компонентов в стекло, например  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ , позволяет увеличить количество вводимых редких земель за счет образования в структуре стекла дополнительных структур для нейтрализации напряженности [74, 92, 93]. При этом в небольших количествах (менее 10 г) можно получить алюмоборатные стекла с введением любого РЗЭ вплоть до Er, если стекло содержит хотя бы 5 мол. %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [74].

Исследование области стеклообразования, области ликвации, молярного объема и температур стеклования и начала деформации иттрий-алюмоборатных стекол проводили на составах с содержанием  $\text{V}_2\text{O}_3$  от 47 до 80 мол. % при температурах варки  $1550^\circ\text{C}$  [92]. Однако прозрачные и однородные стекла были получены только для составов с изменением содержания  $\text{V}_2\text{O}_3$  от 50 до 65 мол. % [91]. Эта область стеклообразования, была уточнена и расширена в [82] (рисунок 18), что, возможно, было связано с небольшим повышением максимальной температуры варки (до  $1570^\circ\text{C}$ ), а так же с увеличением скорости охлаждения расплава при выработке. В [93] за счет изменения условий варки (атмосфера азота,  $1800^\circ\text{C}$ ) были получены стекла с содержанием  $\text{V}_2\text{O}_3$  вплоть до 35 мол. %.

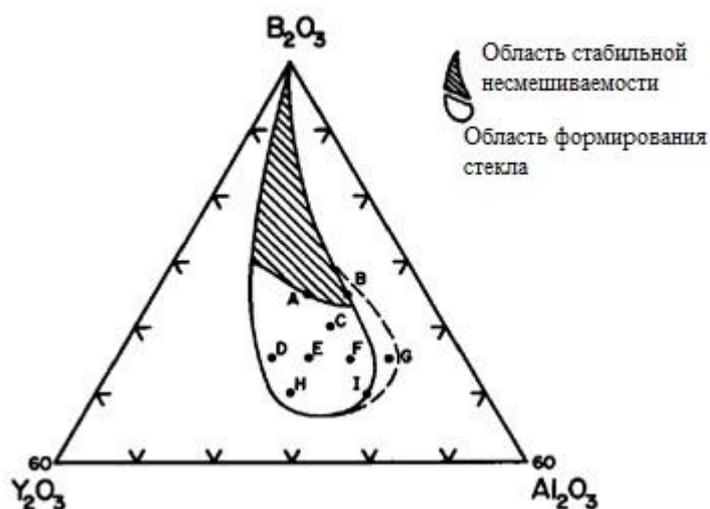


Рисунок 18 – Область стеклообразования в системе  $Y_2O_3$ - $Al_2O_3$ - $B_2O_3$ : сплошная линия показывает область ликвации и стеклообразования, полученные в [91], прерывистая – в [92].

Известно, что оксид алюминия в зависимости от состава исследованных стекол может выступать в качестве модификатора или стеклообразователя. Результаты исследования структуры стекла методами инфракрасной спектроскопии свидетельствуют о наличии группировок  $[AlO_4]^{-5}$ , иными словами стеклообразующей роли оксида алюминия в стекле [91, 93]. Бор в стекле представлен в  $[BO_3]^{-3}$  и  $[BO_4]^{-5}$  группировках (рисунок 19), при этом содержание последней снижается при увеличении концентрации  $Al_2O_3$  в составе стекла [90, 92] вплоть до полного замещения при введении в стекло 25 мол. %  $Al_2O_3$  [90]. Замена бора на алюминий приводит к образованию  $(AlB_2O_6)_\infty$  цепочек, где тетраэдры алюминия соединены с треугольниками бора. Отмечается, что количество вводимого в стекло оксида алюминия влияет на относительное содержание выделяющихся фаз  $YBO_3$  и  $YAl_3(BO_3)_4$ , что свидетельствует о сильном изменении структуры стекла [91]. Там же указывается на достаточно сильное различие между ИК спектрами исходного и закристаллизованного стекла одного состава стекла (рисунок 20), однако подробного исследования связи структуры стекла и выделяющейся фазы не проводится.

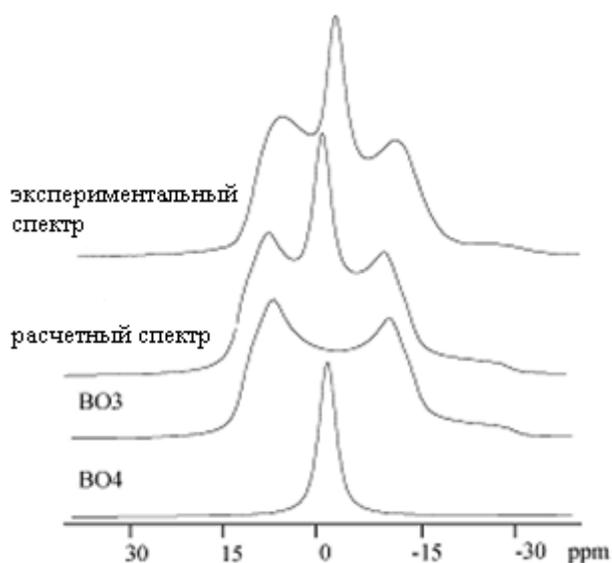


Рисунок 19 – ЯМР спектры для стекла состава  $25\text{Y}_2\text{O}_3\text{-}40\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}35\text{V}_2\text{O}_3$  [93].

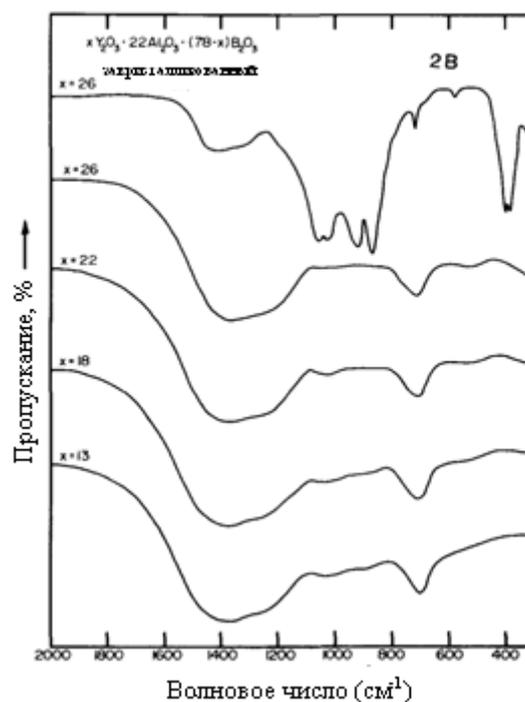


Рисунок 20 – ИК спектры стекол состава  $x\text{Y}_2\text{O}_3\text{-}22\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}(78\text{-}x)\text{V}_2\text{O}_3$ ,  $x=13\text{-}26$  (указано на кривых) [91].

Исследование синтеза поликристаллических материалов и кристаллизации стекол в иттрий-алюмоборатной системе позволяет получить информацию о химических реакциях, протекающих между используемыми компонентами. Это, в свою очередь, дает возможность оценить влияние промежуточных соединений на структуру получаемого материала и необходимые технологические условия [74, 85-101].

Сообщается, что при двухстадийном ( $700^\circ\text{C}$  в течение 20 часов и  $1150^\circ\text{C}$  в течение 30 часов) синтезе из  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{H}_3\text{BO}_3$  в результате образуется твердый раствор поликристаллов  $\text{Nd}_x\text{Y}_{1-x}\text{Al}_3(\text{BO}_3)_4$  ( $x=0\div 1$ ) [101]. Изменения в структуре хантитоподобной фазы были отмечены только при относительном содержании Nd более 80%. В статье отмечается, что хантитоподобная фаза образуется лишь после повторной обработки при второй температуре и выступает в качестве единственной кристаллической фазы. Напротив, одноступенчатые обработки смеси

состава  $Y_2O_3:3Al_2O_3:4B_2O_3$  в диапазоне 800-1150 (20 ч) сопровождалась выделением не только  $YAl_3(BO_3)_4$ , но и  $YBO_3$  и  $Al_2B_2O_9$  [98]. Наибольшее содержание хантитоподобной фазы в продуктах твердофазного синтеза наблюдалось после обработки при 1150°C, однако первые следы  $YAl_3(BO_3)_4$  регистрируются уже при 800°C. Дальнейшее повышение температуры синтеза до 1200°C приводит к разложению выделяющейся хантитоподобной фазы на  $Al_{18}B_4O_{33}$ ,  $YBO_3$  и  $B_2O_3$ .

В [94] для более глубокого понимания твердофазных реакций, приводящих к образованию поликристаллов  $YAl_3(BO_3)_4$ , изучены процессы, протекающие в подсистемах  $Al_2O_3-B_2O_3$  и  $Y_2O_3-B_2O_3$ , и отмечен вклад простых боратов в формирование хантитоподобной фазы ниже ~1000°C.

Показано, что борат иттрия, относящийся к ватерритовым структурам с восьмикоординированным иттрием, довольно легко получается из оксида иттрия и оксида бора или борной кислоты при температурах в районе 700°C (рисунок 21, а) [94, 95]. Второй экзотермический эффект между 720 и 980°C авторы связывают с полным завершением процесса формирования  $YBO_3$  из  $B_2O_3$  и  $Y_2O_3$ . Добавка к исходным реагентам небольшого количества  $Al_2O_3$  или  $Al_4B_2O_9$  не приводит к существенному изменению вида кривой дифференциально-термического анализа (ДТА) (рисунок 21, б, в). Однако при нагреве до температуры порядка 1000°C на рентгенограмме фиксируется незначительное количество хантитоподобного двойного бората.

Нагрев смеси из оксида алюминия и оксида бора в соотношении 2:1 до 1050°C позволил получить  $Al_4B_2O_9$ , образование которого обуславливает возникновение на кривой ДТА экзотермического пика в диапазоне 900-1000°C (рисунок 22, б). Термический эффект при 1035°C [97, 98], связанный с разложением  $Al_4B_2O_9$  на  $Al_{18}B_4O_{33}$  и  $B_2O_3$ , на кривой ДТА зарегистрировать не удалось (рисунок 22, а, б) [94]. Фазу  $Al_{18}B_4O_{33}$  удалось получить лишь при более высокой температуре обработки (1150°C) [94, 98].

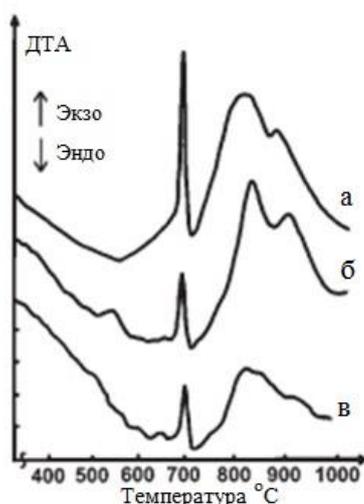


Рисунок 21 – Кривые ДТА смесей: с мольным соотношением  $Y_2O_3:B_2O_3=1:1$  (а);  $Y_2O_3:B_2O_3:Al_2O_3=1:4:3$  с добавкой  $Al_2O_3$  (б);  $Y_2O_3:B_2O_3:Al_2O_3=2:5:3$  с добавкой  $Al_4B_2O_9$  (в) [94].

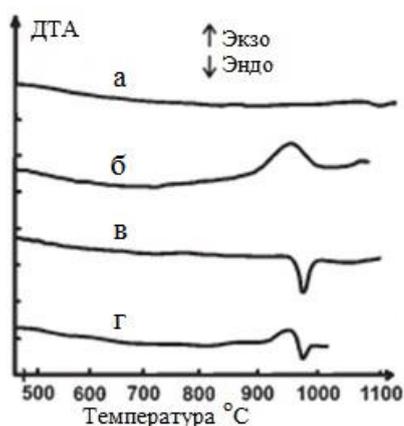


Рисунок 22 – Кривые ДТА:  $Al_4B_2O_9$ , полученного спеканием при  $1020^\circ C$  в течение 30 ч (а); смеси  $Al_2O_3$  и  $B_2O_3$  в мольном соотношении 1:1 (б); смеси  $YVO_3$  и  $Al_4B_2O_9$  в мольном соотношении 4:3 (в); смеси  $YVO_3$ ,  $Al_2O_3$  и  $B_2O_3$  в мольном соотношении 2:3:3 (г) [94].

В работе [94] проведено сравнение количества  $YAl_3(VO_3)_4$ , получаемого в процессе нагрева до  $1000-1050^\circ C$ , из оксидов, при введении  $Al_4B_2O_9$  или  $YVO_3$  в смесь оксидов в различном мольном соотношении, а также из  $Al_4B_2O_9$  и  $YVO_3$ . Оказалось, что при нагреве до  $1000^\circ C$  большее количество  $YAl_3(VO_3)_4$  образовывается при синтезе из исходных оксидов по сравнению со смесью из  $YVO_3$  и  $Al_4B_2O_9$ . Значительное количество  $YAl_3(VO_3)_4$  зафиксировано после выдержки при температуре  $1150^\circ C$  в течение 10 часов. При тех же условиях смесь из  $YVO_3$  и

$\text{Al}_{18}\text{B}_4\text{O}_{33}$  (с небольшой добавкой  $\text{B}_2\text{O}_3$ ) также оказалась очень реакционно-способной. Параметры решетки  $\text{Al}_{18}\text{B}_4\text{O}_{33}$  и  $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$  довольно близки, что могло значительно ускорить реакцию за счет эпитаксиального роста [94].

Данные по температуре инконгруэнтного плавления  $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$  и составу получающихся при этом продуктах противоречивы. Согласно [99] он инконгруэнтно плавится при температуре  $1280^\circ\text{C}$  с образованием  $\text{AlBO}_3$  и  $\text{YBO}_3$ . В [96] приводятся данные о разложении на  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{YAlO}_3$ ,  $\text{Al}_{18}\text{B}_4\text{O}_{33}$ ,  $\text{Al}_3\text{BO}_6$  и  $\text{AlBO}_3$  при термообработке в течение 12 часов при  $1300^\circ\text{C}$ . В другой работе при той же температуре, но значительно меньшем времени выдержки были получены только  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{YBO}_3$  и  $\text{Al}_{18}\text{B}_4\text{O}_{33}$  [98], что вполне коррелирует с данными о большом выходе поликристаллов  $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$  при твердофазном синтезе из этих компонентов [94].

В [85] были исследованы стекла составов  $(10\text{-}25)\text{Y}_2\text{O}_3\text{-}(15\text{-}30)\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}60\text{B}_2\text{O}_3$ . При сравнении рентгенограмм термообработанных стекол и кристаллических  $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$  и  $\text{YBO}_3$  видно, что значительная замена в составе оксида алюминия на оксид иттрия при неизменном содержании стеклообразователя и условий термообработки приводит к появлению, а потом и преобладанию  $\text{YBO}_3$  над первоначально выделяющимся  $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$  (рисунок 23).

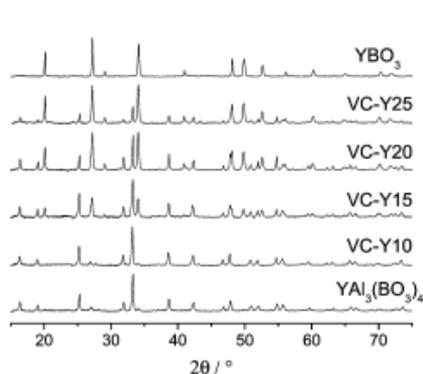


Рисунок 23 – Рентгенограммы иттрий-алюмоборатной стеклокерамики и монокристаллов  $\text{YBO}_3$  и  $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$  [85].

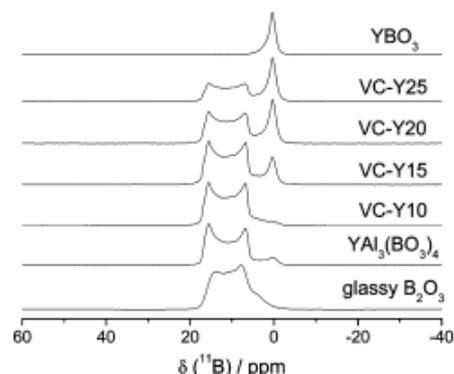


Рисунок 24 – ЯМР спектры иттрий-алюмоборатной стеклокерамики, монокристаллов  $\text{YBO}_3$  и  $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$  и стеклообразного  $\text{B}_2\text{O}_3$  [85].

О монотонном изменении структуры от количества введенного в стекло оксида иттрия свидетельствуют и спектры ЯМР (рисунок 24). На них прослеживается постепенное уменьшение  $[\text{BO}_3]^{3-}$  группировок при увеличении содержания  $\text{Y}_2\text{O}_3$ . Подобный характер изменения спектров ЯМР и выделяющихся фаз указывает на присутствие в стекле относительно крупных группировок, сходных по строению со структурой рассмотренных кристаллов.

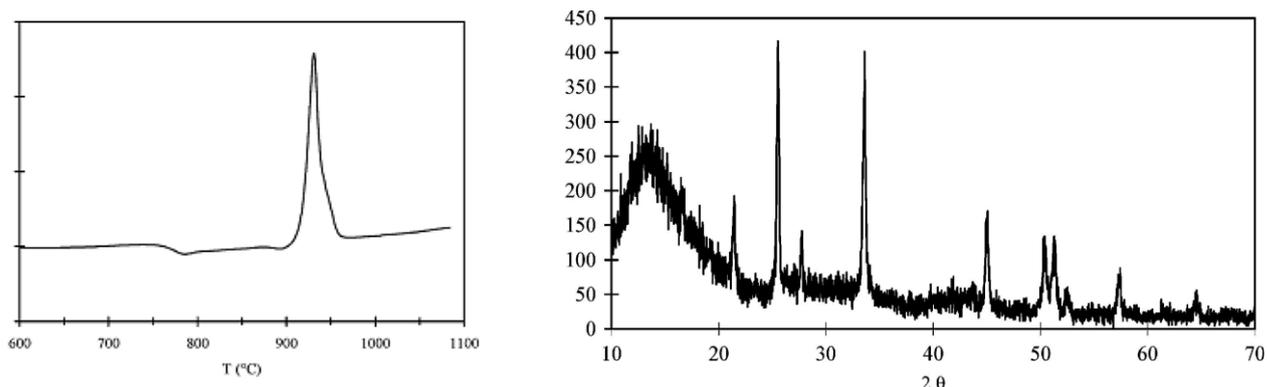


Рисунок 25 – Кривая ДТА стекла состава  $25\text{Y}_2\text{O}_3\text{-}40\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}35\text{B}_2\text{O}_3$  (слева) и рентгенограмма  $(\text{Y},\text{Al})\text{BO}_3$  фазы, кристаллизующейся из этого стекла при  $1020^\circ\text{C}$  (справа) [93].

В [93] подробно рассмотрена кристаллизация стекла состава  $25\text{Y}_2\text{O}_3\text{-}40\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}35\text{B}_2\text{O}_3$ . На кривой ДТА этого стекла присутствует один экзотермический пик с максимумом около  $930^\circ\text{C}$  (рисунок 25), обусловленный кристаллизацией фазы  $(\text{Y},\text{Al})\text{BO}_3$ .

Кристаллизацию стекол состава хантитоподобного двойного бората, исследовали в работе [100]. В стеклах, активированных ионами  $\text{Sm}^{3+}$ , кристаллизуются такие фазы, как борат алюминия  $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$ , бораты иттрия и самария ( $\text{YBO}_3$  и  $\text{SmBO}_3$ ), а также хантитоподобные двойные бораты  $(\text{Y},\text{Sm})\text{Al}_3(\text{BO}_3)_4$ . При этом первичной кристаллической фазой является борат алюминия, а при повышении температуры обработки наблюдается выделение боратов самария, иттрия и хантитоподобных двойных боратов.

Увеличение содержания активатора в стекле приводит к смещению экзотермических пиков в область более низких температур (рисунок 26). На основании результатов дифференциально сканирующей калориметрии (ДСК) в

[100] был сделан вывод, что бораты алюминия выделяются преимущественно в объеме стекла, а хантитоподобная фаза – на поверхности (рисунок 27). Это же подтверждается приведенными рентгенограммами порошков, демонстрирующих значительное увеличение интенсивности брегговских отражений хантитоподобной фазы при увеличении удельной поверхности термообрабатываемого образца (рисунок 28).

Было показано, что при трансформации хантитоподобных поликристаллов  $\text{Sm}_x\text{Y}_{1-x}\text{Al}_3(\text{BO}_3)_4$  в стекло стехиометрического состава, структура распределения редкоземельных элементов в матрице сохраняется, при этом минимальное расстояние Sm-Sm увеличивается до рекордной для оксидных матриц величины в 0,67 [6, 7]. Это свидетельствует о том, что в исследуемых хантитоподобных стеклах практически отсутствуют связи Tb-O-Se, т.е. полиэдры, образованные ионами РЗЭ, не имеют общих вершин, несмотря на разупорядоченную структуру матрицы. Изолированные полиэдры РЗЭ – характерная особенность структуры хантита, которая, очевидно, сохраняется в хантитоподобном стекле. Так же отмечают увеличение квантового выхода люминесценции за счет перехода в стеклах части полиэдров  $[\text{BO}_3]$  в  $[\text{BO}_4]$  [100].

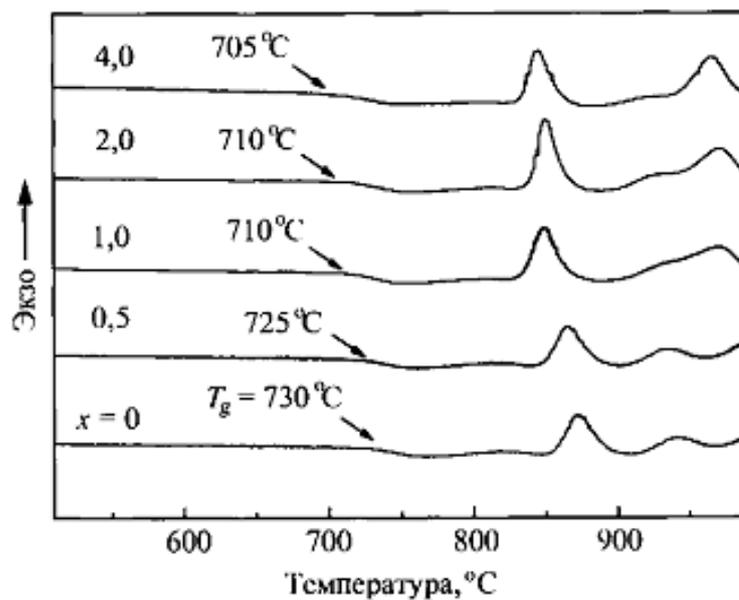


Рисунок 26 – Кривые ДТА порошков стекол (мол. %):  $x\text{Sm}_2\text{O}_3-(12,5-x)\text{Y}_2\text{O}_3-37,5\text{Al}_2\text{O}_3-50\text{B}_2\text{O}_3$ , где  $x=0-4\%$  [100].

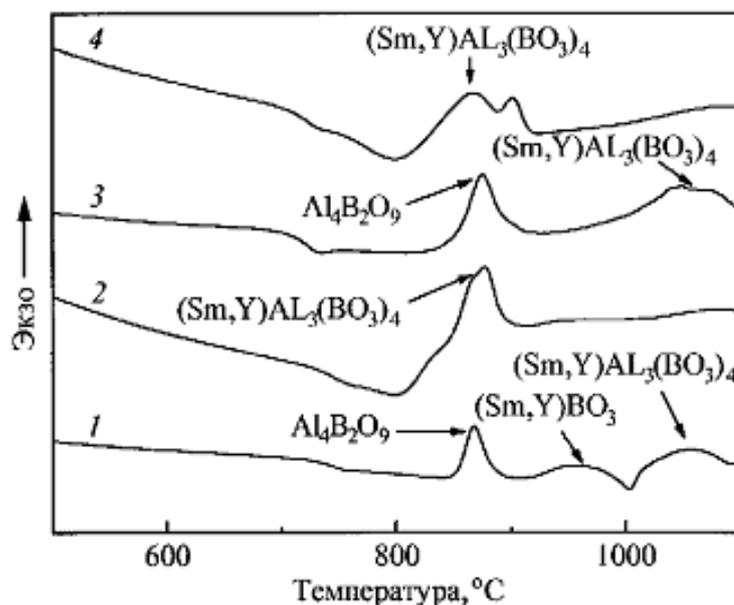


Рисунок 27 – Кривые ДСК монолитных (1, 3) и порошковых (2, 4) образцов стекол состава (мол. %): 1, 2 –  $0,3\text{Sm}_2\text{O}_3-12,2\text{Y}_2\text{O}_3-37,5\text{Al}_2\text{O}_3-50\text{B}_2\text{O}_3$ ; 3, 4 –  $0,3\text{Sm}_2\text{O}_3-9,7\text{Y}_2\text{O}_3-30\text{Al}_2\text{O}_3-60\text{B}_2\text{O}_3$  [100].

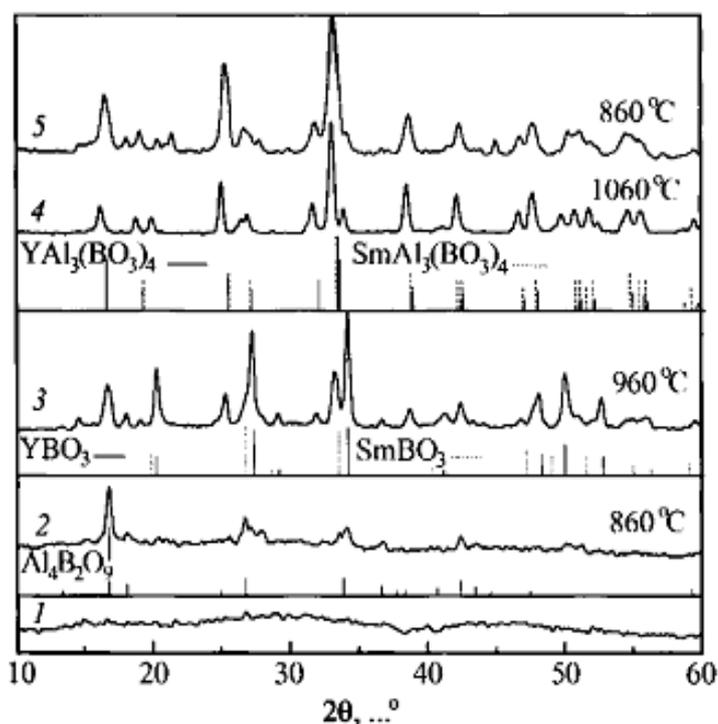


Рисунок 28 – Рентгенограммы порошком стекла  $0,3\text{Sm}_2\text{O}_3-12,2\text{Y}_2\text{O}_3-37,5\text{Al}_2\text{O}_3-50\text{B}_2\text{O}_3$  (мол.%): 1 – исходное стекло; 2 – монолитный образец, обработанный в течение 3 ч при  $860^\circ\text{C}$ ; 3 – монолитный образец, обработанный в течение 3 ч при  $960^\circ\text{C}$ ; 4 – монолитный

образец, обработанный в течение 3 ч при 1060°C; 5 – измельченный образец, обработанный в течение 3 ч при 860°C [100].

В [7, 100] отмечается, что переход от хантитоподобных составов к составам с большим содержанием оксида бора приводит к закономерному улучшению технологических особенностей варки: снижается склонность к кристаллизации, уменьшается количество растворяемой в расплаве атомарной платины, снижается температура варки, облегчается процесс перемешивания и выработки стекломассы. Это, однако, не оказывает значительного влияния на спектральные характеристики стекол.

## 1.5 Выводы из обзора литературы

В обзоре литературы показано, что решение проблемы повышения эффективности визуализации УФ и рентгеновского излучений является актуальной задачей для многих научных и прикладных направлений. Применение стекол в качестве трансформатора указанных излучений в видимую область имеет преимущество перед порошковыми люминофорами по разрешающей способности, а перед монокристаллическими – по стоимости.

Спектроскопические характеристики, в частности, квантовый выход люминесценции, обусловлены электронным строением ионов активатора и структурой стеклообразной матрицы. Исследование последней и концентрационных зависимостей спектрально-люминесцентных свойств активатора определяют выбор наиболее перспективных составов стекол.

В настоящее время при создании рассматриваемых визуализаторов наибольшее внимание в качестве активаторов привлекают ионы  $\text{Ce}^{3+}$  и  $\text{Tb}^{3+}$ , что связано с достаточно высоким квантовым выходом их люминесценции, расположением межконфигурационных полос поглощения в ближнем и вакуумном ультрафиолете, а также значительной долей квантов, излучаемых в области максимальной чувствительности глаза человека.

Среди матриц, обеспечивающих возможность введения значительного (до ~12 мол. %) количества редкоземельных оксидов, особым вниманием пользуются стекла системы  $(\text{Ln}_x\text{Y}_{1-x})_2\text{O}_3\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--B}_2\text{O}_3$ . Последние с составом вблизи стехиометрии хантита (хантитоподобные стекла) характеризуются рекордной для оксидных матриц величиной (~0,67 нм) минимального расстояния между ионами редкоземельных активаторов, что способствует низкой эффективности концентрационного тушения люминесценции. Разработка на их основе высоколегированных сред для визуализации УФ- и рентгеновского излучений представляется перспективной, но имеющаяся на момент начала работы информация ограничена лишь данными о хантитоподобных стеклах, легированных  $\text{Sm}^{3+}$ .

## 2 МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

В данной главе представлена методика синтеза стекол в лабораторной печи, а также методы исследования их свойств с описанием экспериментальных установок.

### 2.1. Синтез стекол в системе $(Tb_xCe_yY_{(1-x-y)})_2O_3-Al_2O_3-B_2O_3$

Синтез стекол в лабораторных условиях имеет ряд особенностей: использование особо чистых сырьевых материалов и стекловаренных сосудов, например платины, а также трудность получения оптически однородных образцов. При этом не всегда стекла, синтезированные в лабораторных условиях, могут быть получены в больших объемах из-за протекания процессов фазового разделения. Часто осуществляется конструирование специальных стекловаренных печей, дополнительно оборудованных специальными устройствами для гомогенизации стекломассы.

На первом этапе исследований стекла варили в платиновых тиглях объемом ~ 50 мл в лабораторных электрических печах шахтного типа с карбидокремниевыми нагревателями. В качестве исходных компонентов для варки стекол использовали:  $Y_2O_3$  (осч),  $Al(OH)_3$  (чда),  $H_3BO_3$  (хч),  $Sb_2O_3$  (чда)  $CeO_2$  (осч) и  $Tb_4O_7$  (осч),  $Gd_2O_3$  (осч),  $BaCO_3$  (хч),  $Pb_3O_4$  (хч),  $Yb_2O_3$  (осч). Исходные компоненты взвешивали на аналитических весах (класс точности I) и тщательно перемешивали в фарфоровой ступке. Каждую порцию шихты рассчитывали на 20 г стекла. Стекла варили в окислительных условиях (на воздухе) в течение 60 минут при температурах 1400-1550°C в зависимости от состава. Расплавы отливали на металлическую плиту и прессовали другой плитой до толщины ~1,5-2 мм. Отливку стекла помещали в муфельную печь и отжигали по режиму: нагрев до 660°C за один час, затем выдержка в течение трех

часов и инерционное охлаждение в печи. Из пластин стекол отбирали оптически однородные фрагменты и изготавливали плоскопараллельные образцы размером 10x10 мм и толщиной 0,5-1,5 мм, поверхности которых шлифовали и полировали. Часть образцов перетирали в агатовой ступке для исследования методами ДСК, ДТА и рентгенофазового анализа (РФА). Составы стекол, исследованные в данной работе, приведены в таблице 3.

Таблица 3 – Расчетные составы исследованных стекол

№	Состав, мол. %									
	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Tb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	BaO	Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	PbO	Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> сверх 100%
1	60	30	10	—	—	—	—	—	—	—
2	58	32	10	—	—	—	—	—	—	—
3	55	35	10	—	—	—	—	—	—	—
4	65	25	10	—	—	—	—	—	—	—
5	70	20	10	—	—	—	—	—	—	—
6	60	30	10	—	—	—	—	—	—	0,5
7	60	30	10	—	—	—	—	—	—	1
8	60	30	10	—	—	—	—	—	—	3
9	60	30	10	—	—	—	—	—	—	5
10	60	30	10	—	—	—	—	—	—	10
11	60	30	10	—	—	—	—	—	—	15
12	60	30	10	—	—	—	—	—	—	30
13	60	30	8	1	1	—	—	—	—	1
14	60	30	4	5	1	—	—	—	—	1
15	60	30	—	9	1	—	—	—	—	1
16	60	30	2	8	—	—	—	—	—	—
17	60	23	3	6	1	7	—	—	—	1
18	60	30	3	6	1	—	—	—	—	1
19	60	30	—	10	—	—	—	—	—	—
20	60	30	7	—	3	—	—	—	—	—

Продолжение таблицы 3

21	60	30	—	7,5	2,5	—	—	—	—	—
22	60	30	7	—	3	—	—	—	—	1
23	60	30	7	—	3	—	—	—	—	3
24	60	30	1	6	3	—	—	—	—	3
25	60	30	9,99	—	0,01	—	—	—	—	0,01
26	60	30	9,5	—	0,5	—	—	—	—	0,5
27	60	30	4	—	6	—	—	—	—	1
28	60	30	1	—	9	—	—	—	—	1
29	60	30	9,98	—	0,02	—	—	—	—	0,005
30	60	30	4	6	—	—	—	—	—	1
31	60	30	2	7	1	—	—	—	—	1,5
32	60	30	9	—	1	—	—	—	—	1
33	60	30	9	1	—	—	—	—	—	1
34	60	30	6	3	1	—	—	—	—	1
35	60	23	—	6	1	7	3	—	—	1
36	60	23	—	6	1	7	3	—	—	0,5
37	60	23	—	6	1	7	3	—	—	0,25
38	60	30	—	5	1	—	—	4	—	1
39	60	26	4	5	1	—	—	4	—	1
40	56	30	4	5	1	—	—	4	—	1
41	60	22	4	5	1	—	—	8	—	1
42	60	—	—	6	1	7	3	—	23	1
43	60	30	3	6	1	7	—	—	—	1
44	60	30	4	4	2	—	—	—	—	2,3
45	60	30	—	4	2	—	4	—	—	2,3

С целью идентификации кристаллических фаз, выделяющихся в стеклах, образцы последних нагревали от комнатной до температуры начала или экстремума термических эффектов, зарегистрированных методами ДТА и ДСК. После каждой термообработки образцы анализировали методом РФА.

Согласно полученным экспериментальным данным по спектрально-люминесцентным характеристикам стекол лабораторных варок были отобраны наиболее перспективные составы, которые были сварены в платиновом тигле объемом ~ 300 мл (до 700 г стекломассы). Исходные сырьевые материалы взвешивали на весах с точностью 0,01 г и помещали в стеклянный сосуд (объем 1,2 л), в котором установлены деревянные (бук) лопасти. Перемешивание шихты производили вращением сосуда на валках (рисунок 29) со скоростью 100 об/мин в течение двух часов с изменением направления вращения каждые полчаса.



Рисунок 29 – Валки для смешивания шихты.

Тигель с шихтой загружали в холодную печь, после чего в автоматическом режиме производили нагрев печи по заданному режиму (выдержка при температуре варки до 7 часов). Для проведения варок в 300 мл Pt тигле шихту предварительно спекали с целью уменьшения ее потерь при ссыпках. Досыпку спеченной шихты осуществляли после образования расплава в тигле с помощью алюминиевого совка. По окончанию ссыпок (максимальный коэффициент заполнения тигля  $k_3 \approx 0,7$ ) температуру в печи поднимали для осветления и гомогенизации стекломассы. В ряде случаев для интенсификации

этих процессов применяли операцию бурления расплава с использованием платиновой трубочки и регулировкой расхода газа (рисунок 30). Бурление стекломассы в течение 20-360 минут.



Рисунок 30 – Лабораторная варочная печь с возможностью бурления стекломассы газом.

С целью оценки степени провара проводили отбор проб во время варки стекла. При достижении однородности расплава проводили охлаждение печи до температуры выработки. Стекломассу выливали в металлическую форму и помещали вместе с формой в разогретую муфельную печь. Грубый отжиг осуществляли по режиму: выдержка в течение трех часов при  $660^{\circ}\text{C}$  и инерционное охлаждение в печи. Тонкий отжиг проводили по режиму: нагрев

до 670°C в течение двух часов, выдержка при этой температуре 19 часов, регулируемое охлаждение до 600°C за девять часов и инерционное охлаждение вместе с печью. Из отожженного стекла изготавливали образцы для дальнейших исследований.

## 2.2 Методы исследования свойств стекол

### 2.2.1 Термический анализ

Термический анализ образцов включал в себя измерение температурного коэффициента линейного расширения (ТКЛР), а также исследование образцов методами ДСК и ДТА.

ДСК проводили с помощью высокотемпературного термоанализатора Netzsch STA 449F3 для образцов массой ~15 мг в токе аргона в режиме равномерного подъема температуры со скоростью 5 или 10 град/мин в платиновых тиглях.

ДТА осуществляли для тонко измельченных порошков стекол массой ~1 г в интервале температур 20-1000°C. В качестве образца сравнения использовали поликристаллический порошок  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Измерения проводили на приборе Q-1000 (система Paulic-Paulic-Erdei фирмы MOM, Венгрия) в режиме равномерного подъема температуры со скоростью 10 град/мин.

Измерения ТКЛР проводили с применением прецизионного дилатометра марки Netzsch DIL 402 РС. Использовали предварительно отожженные образцы стекла длиной 20±2 мм и с квадратным сечением со стороной 4±0,4 мм. После отжига торцы образца шлифовали, чтобы они были перпендикулярны оси образца. ТКЛР измеряли в интервале температур 20-750°C при скорости нагрева 5°C·мин<sup>-1</sup>. По данным удлинения образца строили дилатометрическую кривую и рассчитывали ТКЛР.

Температуру стеклования  $T_g$  определяли методом касательных – по излому на графике зависимости относительного удлинения образца от температуры. Значения температуры начала деформации определяли по максимуму на дилатометрической кривой.

### 2.2.2 Рентгенофазовый анализ

Для контроля степени аморфности исходных стекол и идентификации кристаллических фаз, выделяющихся при термообработках, образцы измельчали в агатовой ступке в порошок дисперсностью менее 60 мкм и анализировали методом РФА. Часть исследований были выполнены для монолитных образцов. Рентгенофазовый анализ выполняли на дифрактометре D2 PHASER (Bruker) ( $\text{CuK}_\alpha$ , никелевый фильтр). Измерения проводили при комнатной температуре в интервале углов  $2\theta = 10-60^\circ$ . Идентификацию кристаллических фаз осуществляли путем сравнения межплоскостных расстояний и соответствующих им относительных интенсивностей брегговских отражений на рентгенограмме с данными электронного каталога дифрактограмм ICDD PDF2 (International Centre for Diffraction Data).

### 2.2.3 Определение плотности

Плотность определяли методом гидростатического взвешивания. Измерения проводили с помощью аналитических лабораторных весов SartoriusGC803S-OCE с погрешностью не более 0,001 г/см<sup>3</sup>. Плотность материала определяли по формуле:

$$\rho = \frac{W(a) \times [\rho(fl) - \rho(a)]}{[W(a) - W(fl)] \times k} + \rho(a), \quad (10)$$

где  $W(a)$  – вес тела в воздухе, г;  $W(fl)$  – вес тела в жидкости, г;  $\rho(fl)$  – плотность жидкости, г/см<sup>3</sup>;  $\rho(a)$  – плотность воздуха (при нормальных условиях  $\rho(a) = 0,0012$  г/см<sup>3</sup>);  $k$  – поправочный коэффициент, учитывающий влияние выталкивающей силы ( $k = 0,9998$ ).

#### 2.2.4 Определение показателя преломления

Для измерения показателя преломления использовали образцы стекол в форме параллелепипеда размером 8x8x20 мм, контактную и освещаемую поверхности которого полировали. Показатель преломления ( $n_D$ ) определяли для D линии натрия ( $\lambda=589,3$  нм) на рефрактометре Аббе NAR-3T с использованием в качестве контактной жидкости монобромнафталена.

#### 2.2.5 Спектрально-кинетические измерения

Для записи спектров поглощения использовали спектрофотометр UV-3600 Plus (Shimadzu), Cary-50, Cary-500 и ИК-Фурье спектрометр FTIR NEXUS (ThermoNicolet, USA). Для исключения френелевских потерь, связанных с многократным отражением света в образце, в канал сравнения помещали идентичные образцы меньшей толщины (клиновидность не превышала 20'). Коэффициент линейного поглощения активатора определялся как разность измеренных значений  $k(\lambda)$  в области полосы поглощения, обусловленной соответствующим электронным переходом, и на ближайшем участке, где поглощение активатора отсутствует.

Спектры люминесценции (СЛ) и спектры возбуждения люминесценции (СВЛ) регистрировали на спектрофлуориметре СДЛ-2 методом «на отражение», а также на спектрально-аналитическом комплексе на базе монохроматора-спектрографа MS-3504i. Спектры исправлялись с учетом спектральной

чувствительности системы регистрации и распределения спектральной плотности возбуждающего излучения и выражались в виде зависимости числа квантов на единичный интервал длин волн  $dN/d\lambda$  от длины волны  $\lambda$ . Для возбуждения  $\text{Ce}^{3+}$  использовали  $\lambda = 270$  нм, возбуждение  $\text{Tb}^{3+}$  – через ионы церия или  $\lambda = 270$  нм. Регистрация кинетики люминесценции осуществлялась с помощью фотоумножителя R4632 и цифрового осциллографа В423. Все измерения проведены при комнатной температуре.

Для исследований кинетики затухания люминесценции использовали в качестве возбуждения азотный лазер (длительность импульса 300 пкс,  $\lambda=337$  нм). Для анализа кинетики использовался цифровой осциллограф фирмы Tektronix.

Расчет концентрации ионов в стекле производился по формуле:

$$N_{\text{ак}} = \frac{m_{\text{A}_{iO_j}} \times v_{\text{A}^{k+}} \times \rho_{\text{ст}} \times N_{\text{A}}}{M_{\text{A}_{iO_j}} \times v_{\text{A}_{iO_j}} \times m_{\text{ст}}}, \quad (11)$$

где  $N_{\text{ак}}$  – концентрация ионов активатора в стекле,  $\text{см}^{-3}$ ;  $m_{\text{A}_{iO_j}}$  – масса вводимого в стекло оксида активатора, г;  $v_{\text{A}^k}$  – количество молей введенного в стекло иона активатора, моль;  $\rho_{\text{ст}}$  – плотность стекла,  $\text{г}/\text{см}^3$ ;  $N_{\text{A}}$  – число Авогадро,  $\sim 6,022 \times 10^{23}$  моль $^{-1}$ ;  $M_{\text{A}_{iO_j}}$  – молярная масса вводимого в стекло оксида активатора,  $\text{г}/\text{моль}$ ;  $v_{\text{A}_{iO_j}}$  – количество молей введенного в стекло оксида активатора, моль;  $m_{\text{ст}}$  – масса стекла, г.

Квантовый выход люминесценции  $\eta$  определяли путем сравнения интегральной регистрируемой длительности затухания и радиационной  $\tau_0$  по формуле:

$$\eta = \bar{\tau}_d / \tau_0, \quad (12)$$

где  $\bar{\tau}_d = I_{\text{max}}^{-1} \int I(t) dt$ ,  $I$  – интенсивность затухания люминесценции,  $\tau_0 = 1/\sum A_{ij}$ ,  $A_{ij}$  – коэффициенты Эйнштейна, характеризующие вероятность спонтанного излучения.

## 2.2.6 Методика расчета параметров Джадда-Офельта

Определение параметров Джадда-Офельта для исследованных стекол проводили с использованием полос поглощения, соответствующих переходам  $Tb^{3+}$ . Для каждой полосы были рассчитаны экспериментальные значения сил осцилляторов переходов по формуле 7 и учтены при формировании  $i$  уравнений с тремя неизвестными, являющимися искомыми феноменологическими параметрами, согласно формуле 8.

Таблица 4 – Матричные элементы редуцированных тензорных операторов ионов  $Tb^{3+}$  [26]

L,S,J	L',S',J'	Полоса поглощения, нм	Матричные элементы $\ U^i\ $		
			$\ U^2\ $	$\ U^4\ $	$\ U^6\ $
${}^7F_6$	${}^5G_2$	331-345	0	0	0,0005
	${}^5L_6$		0,0001	0,0001	0,0003
	${}^5L_7$		0,0005	0,0001	0,0119
	${}^5L_8$		0	0,0001	0,0235
	${}^5G_3$		0	0,0001	0,0031
	${}^5L_9$	345-362	0	0,0021	0,0466
	${}^5G_4$		0,0001	0,0003	0,0091
	${}^5D_2$		0	0	0,0008
	${}^5G_5$		0,0012	0,0018	0,0135
	${}^5L_{10}$	362-386	0	0,0004	0,0592
	${}^5G_6$		0,0017	0,0045	0,0118
	${}^5D_3$		0	0,0002	0,0014
	${}^5D_4$	471-500	0,0010	0,0008	0,0013
	${}^7F_0$	1600-2074	0	0	0,1442
	${}^7F_1$		0	0	0,3763
	${}^7F_2$		0	0,0482	0,4695
	${}^7F_3$		0	0,2324	0,4126

Значения матричных элементов тензорных операторов, которые были использованы в данной работе, взяты из [26] и приведены в таблице 4. Определение переходов, соответствующих полосам поглощения на спектрах, было проведено на основе данных литературы [25, 42, 41].

Алгоритм расчета параметров Джадда-Офельта включал в себя: определение числа полос  $Tb^{3+}$ , доступных для обработки; расчет интегрального

сечения поглощения для каждой полосы; составление системы из  $i$  уравнений с тремя неизвестными и ее решение.

При вычислении экспериментальных значений сил осцилляторов переходов для ионов  $Tb^{3+}$  принимали следующие допущения:

- не учитывали различную заселенность штрафовских компонент основного состояния тербия  $^7F_6$ ;
- анализ неоднородно уширенных линий в спектре поглощения стекол проводили в приближении одного типа квазицентра активатора;
- пренебрегали вкладом в силу осциллятора магнитнодипольной составляющей каждой из полос.

Для исключения френелевских потерь использовали спектры поглощения двух образцов одного и того же стекла разной толщины с последующим расчетом коэффициента поглощения по формуле:

$$k = (D_2 - D_1)/(l_2 - l_1), \quad (13)$$

где  $D_1$  и  $D_2$  – оптическая плотность образцов, а  $l_1$  и  $l_2$  – их толщина.

### 2.2.7 Измерение рентгенолюминесценции

Регистрацию рентгенолюминесценции стекол и катодолюминесценции волокна проводили в Физическом институте им. П.Н. Лебедева Российской академии наук. При обнаружении рентгенолюминесценции использовали две схемы измерения: 1) для регистрации спектров рентгенолюминесценции (рисунок 31); 2) сравнения интегральной интенсивности рентгенолюминесценции стекол разных составов, в том числе относительно  $CdWO_4$ , широко применяемого для детектирования рентгеновского излучения (рисунок 32). Люминесценция возбуждалась излучением рентгеновской трубки БСВ-21 с медным анодом при напряжениях 30 и 40 кВ и токе 7,5 мА.

Расстояние от анода до исследуемого образца составляло около 40 см. Для измерения интегральной интенсивности использовали ФЭУ-28, при этом расстояние от образца до входного окна ФЭУ – около 5 мм.

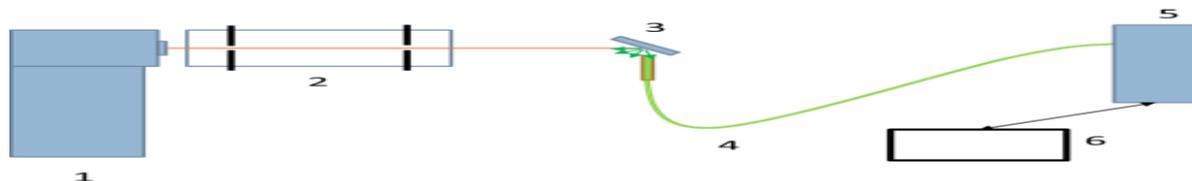


Рисунок 31 – Схема измерения спектров люминесценции. 1 – рентгеновская трубка, 2 – коллимационный блок, 3 – образец, 4 – оптоволоконный кабель, 5 – спектрометр – анализатор, 6 – компьютер.

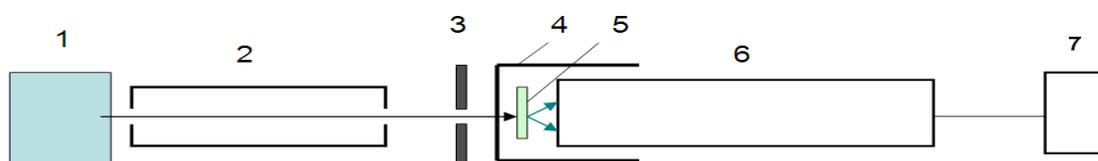


Рисунок 32 – Блок-схема измерительного устройства. 1 – источник рентгеновского излучения, 2 – коллиматор, 3 – рентгеновская диафрагма, 4 – светозащитный колпак из Al-фольги, 5 – образец, 6 – ФЭУ, 7 – цифровой измеритель тока.

Для оценки свечения волокна получены спектры люминесценции при ее возбуждении электронным импульсом со средней энергией  $\sim 150$  кэВ, длительностью импульса  $\sim 2$  нс, плотностью мощности  $\sim 10$  МВт/см<sup>2</sup> и площадью поперечного сечения пучка 3-4 см<sup>2</sup>. Энергия, передаваемая в каждом импульсе,  $\sim 30$  мДж. Генерация импульса производилась при помощи ускорителя электронов РАДАН-ЭКСПЕРТ. Сгенерированный сигнал детектировался при помощи спектрографа Ocean optics usb-2000.

### 3 РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

#### 3.1 Кристаллизация стекол системы $(\text{Tb}_x\text{Ce}_y\text{Y}_{(1-x-y)})_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$

В качестве объектов исследования были выбраны стекла с увеличенным содержанием оксида бора, по сравнению с хантитоподобным кристаллом  $(\text{Ce},\text{Tb},\text{Y})\text{Al}_3(\text{BO}_3)_4$ :  $x\text{Ce}_2\text{O}_3\text{-}y\text{Tb}_2\text{O}_3\text{-(10-x-y)Y}_2\text{O}_3\text{-30Al}_2\text{O}_3\text{-60B}_2\text{O}_3$ , где  $x, y = 0\div 10$ . Здесь и далее составы представлены в мол. %. В роли базового выбрано стекло  $10\text{Y}_2\text{O}_3\text{-30Al}_2\text{O}_3\text{-60B}_2\text{O}_3$ , в которое возможно введение оксидов РЗЭ вплоть до полного замещения  $\text{Y}_2\text{O}_3$ . Оно выбрано на основании его варочно-выработочных свойств и сходства с составом хантитоподобного кристалла  $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$ .

Стекла, полученные в лабораторных условиях, не содержали непровар или пузыри (рисунок 33), а их аморфная структура подтверждена рентгенографически (рисунок 34). Представленная рентгенограмма характерна для большинства исследованных в работе стекол.

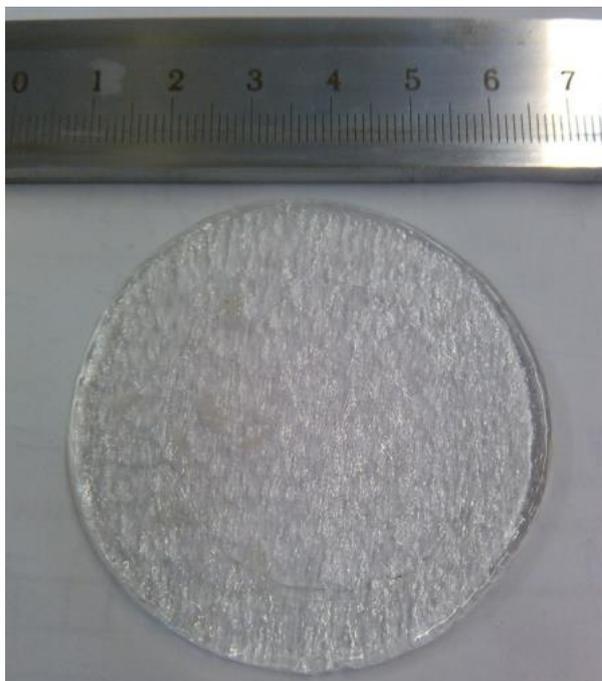


Рисунок 33 – Фотография отливки стекла лабораторной варки.

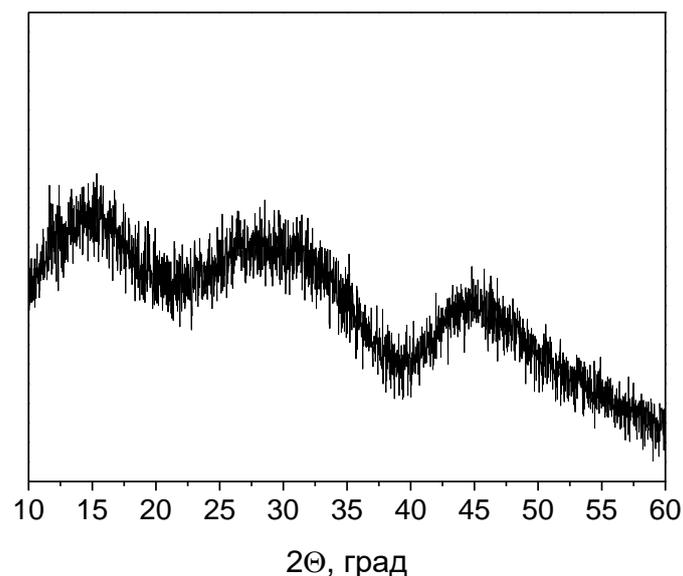


Рисунок 34 – Типичная рентгенограмма синтезированных стекол.

Изменение содержания  $V_2O_5$  при фиксированном содержании оксидов РЗЭ в YAB системе возможно лишь в узком диапазоне концентраций. Стекло с содержанием  $V_2O_5$  58 мол. % удалось получить только при повышении температуры варки до  $1550^\circ\text{C}$ . При дальнейшем снижении содержания  $V_2O_5$  вместо расплава получались спеки. Склонность расплава к стеклообразованию резко ухудшалась вследствие ликвации при содержании  $V_2O_5$  свыше 70 мол. %.

Частичная или полная замена  $Y_2O_3$  на  $CeO_2$  и/или  $Tb_2O_3$ , а также введение небольшого количества (до 10 мол. %)  $Sb_2O_3$  сверх 100% не повлияли на выработочные свойства стекол. Однако значительное содержание оксида сурьмы (30 мол. %) приводило к появлению окрашивания и опалесценции образца (рисунок 35).



Рисунок 35 – Фотография стекла состава  $10Y_2O_3-30Al_2O_3-60V_2O_5$  и  $30Sb_2O_3$  сверх 100%.

На кривых ДСК монолитных образцов стекол наблюдаются два экзотермических пика (рисунок 36). Здесь и далее номера кривых на рисунках соответствуют номерам составов стекол, представленных в таблице 3. Стоит отметить, что как частичное, так и полное замещение  $Y_2O_3$  на  $Ce_2O_3$  и/или  $Tb_2O_3$  (рисунок 36, кривые 13-15), а также добавка  $Sb_2O_3$  не изменяют хода

кривых ДСК, а только приводят к небольшому смещению температур максимумов всех термических эффектов (рисунок 36). Для всех стекол наблюдается два экзотермических эффекта в интервале температур 800-1100°С с соответствующими максимумами при 810-850 и 1020-1060°С. Разница между температурой начала первого экзотермического пика и  $T_g$  составляет ~140°С и также почти не изменяется при переходе от одного состава к другому.

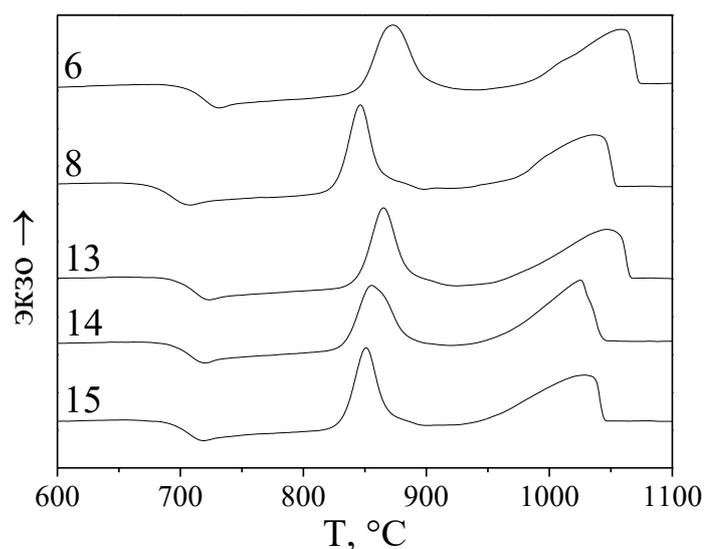


Рисунок 36 – Кривые ДСК монолитных образцов стекол составов 6, 8, 13-15.

Термообработка стекол в области температур первого экзопика приводит согласно РФА к кристаллизации преимущественно  $Al_4B_2O_9$ . Данная фаза выделяется первой как в стекле базового состава, так и в стеклах с добавлением сурьмы и РЗЭ (рисунок 37).

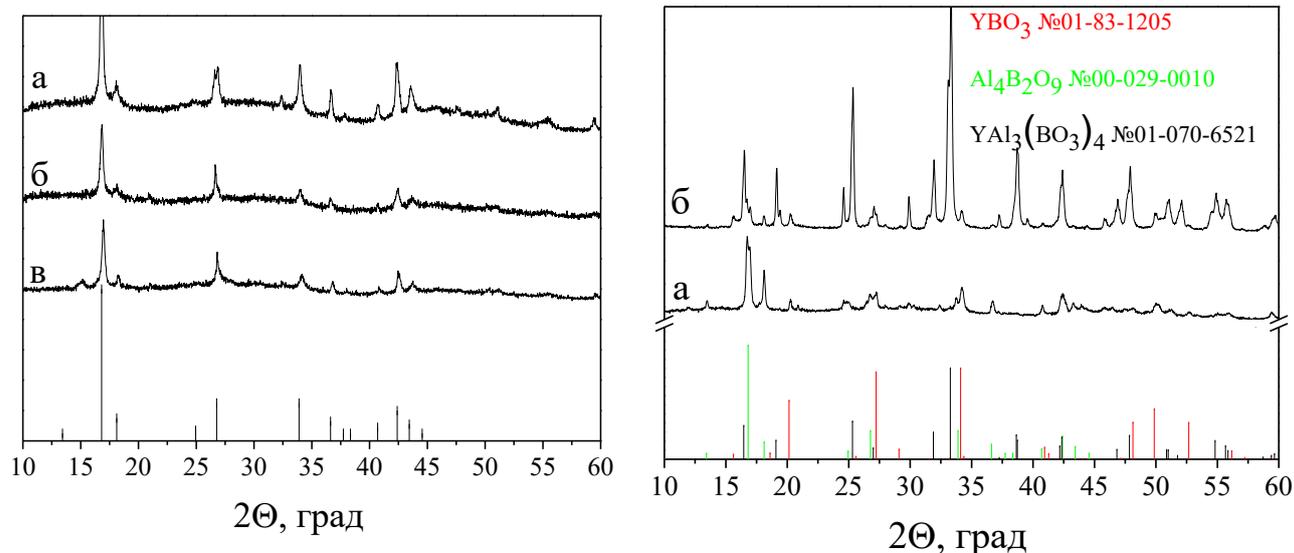


Рисунок 37 – Рентгенограммы стекол, обработанных при температуре максимума первого экзопика: 1 (а), 16 (б) и 8 (в), а также штрих-рентгенограмма  $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$  (карточка 00-029-0010).

Рисунок 38 – Рентгенограммы стекла состава 1, обработанного при температуре максимума второго экзопика без выдержки (а) и с выдержкой в течение 60 мин (б). Приведены также штрих-рентгенограммы  $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$  (карточка 00-029-0010),  $\text{YBO}_3$  (карточка 01-83-1205);  $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$  (карточка 01-070-6521).

В свою очередь, обработка стекол при температуре максимума второго экзопика выявила образование хантитоподобных кристаллов. Однако интенсивные брегговские отражения этой фазы появляются только за счет выдержки стекла при указанной температуре. Рентгенограмма же образца, прогретого до температуры максимума второго экзопика, содержит дифракционные отражения боратов РЗЭ и только наиболее интенсивные рефлексы фазы  $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$  (рисунок 38).

Очевидно выделение  $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$ ,  $\text{YBO}_3$  и  $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$  обусловлено присутствием в стекле отдельных фрагментов, присущих этим фазам. В случае введения РЗЭ кристаллизация усложняется за счет образования конкурирующих между собой боратов и хантитоподобных кристаллов, что влияет на интенсивность второго экзоэффекта на ДСК кривых.

Известно [102, 103], что в случае поверхностной кристаллизации наблюдается выраженная зависимость температуры максимума пика,

обусловленного кристаллизационными процессами, от размера частиц стекла. Для порошка стекла, характеризующегося преимущественно поверхностной кристаллизацией, экзотермический пик будет лежать в области более низких температур по сравнению с пиком для монолитного образца того же стекла, что связано с ростом удельной поверхности при измельчении. Сравнение кривых ДСК для монолитного и порошкового образцов показало небольшое смещение низкотемпературного экзотермического пика, не сопровождающееся существенным изменением формы пика, а также значительное снижение температуры максимума второго экзотермического пика и изменение его формы (рисунок 39). Данное наблюдение позволяет предположить, что борат алюминия кристаллизуется преимущественно в объеме, а выделение хантитоподобных кристаллов происходит в основном с поверхности.

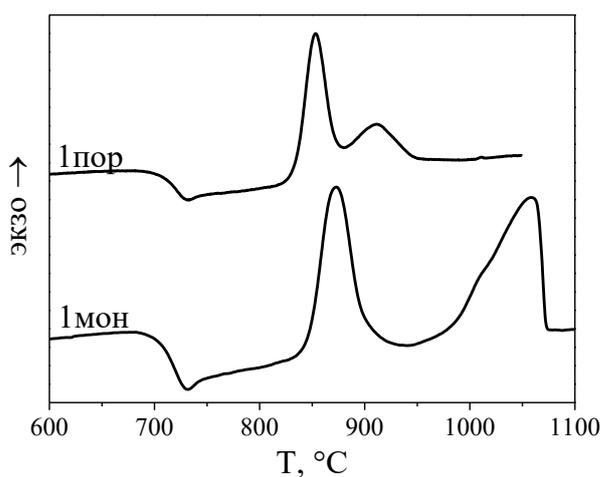


Рисунок 39 – Кривые ДСК монолитного (1мон) и порошкового (1пор) образцов стекла состава 1.

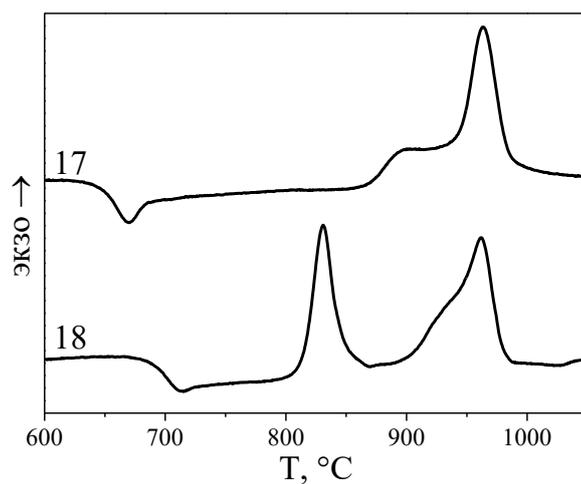
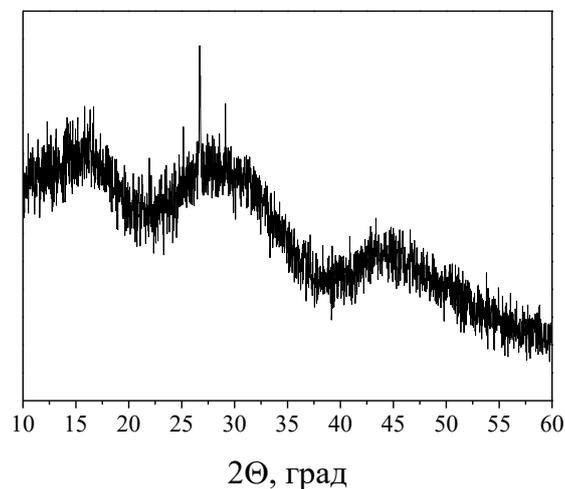


Рисунок 40 – Кривые ДСК монолитных образцов стекол состава (мол. %): 17 и 18.

Относительно низкая склонность к кристаллизации разработанных стекол может быть снижена еще сильнее за счет введения дополнительных компонентов, например ВаО. Введение 7 мол. % этого оксида в состав стекла за счет  $Al_2O_3$  приводит к увеличению разности между температурой максимума первого экзотермического пика и  $T_g$  до  $\sim 200^\circ C$  (рисунок 40).



Рисунок 41 – Фотографии образцов стекол состава 17 (справа) и 18 (слева) и рентгенограмма нагретого до 900°C стекла состава 17 (внизу).



При этом исчезает первый экзотермический эффект, а плечо второго пика становится более выраженным. Термообработка стекла с ВаО по тем же режимам, что и стекла без ВаО, привела к оплавлению образца без признаков кристаллической фазы (рисунок 41).

### 3.2 Спектрально-кинетические свойства хантитоподобных стекол при возбуждении УФ

Ионы  $Tb^{3+}$  и  $Ce^{3+}$  подходят для введения их в исследуемую иттрий-алюмооборотную матрицу с учетом ее преимуществ и недостатков, описанных во введении. Однако при синтезе на воздухе иттрий-алюмооборотных стекол с заменой  $Y_2O_3$  на  $CeO_2$  и/или  $Tb_4O_7$ , значительная часть ионов лантаноидов может реализовываться в форме  $Ce^{4+}$  и  $Tb^{4+}$ , которые не обладают люминесцентными свойствами и окрашивают стекло в желто-коричневый свет.

В общем случае на равновесие между разными состояниями ионов с переменной валентностью влияют различные факторы, а именно:

1. состав стекла (соотношение между основными и кислотными оксидами);
2. температура и продолжительность варки;
3. атмосфера в печи;
4. содержание окислителей/восстановителей, в том числе самого красящего элемента и других элементов переменной валентности.

Влияние температуры и продолжительности варки на окислительно-восстановительное равновесие  $\text{Ce}^{4+} \leftrightarrow \text{Ce}^{3+}$  и  $\text{Tb}^{4+} \leftrightarrow \text{Tb}^{3+}$  было оценено для одно- и солегированных стекол с выбранным отношением  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{B}_2\text{O}_3$ . Это позволило заключить, что применяемых условий синтеза достаточно для смещения равновесия  $\text{Tb}^{4+} \rightarrow \text{Tb}^{3+}$  даже при полной замене  $\text{Y}_2\text{O}_3$  на  $\text{Tb}_4\text{O}_7$ , но не для  $\text{Ce}^{4+} \rightarrow \text{Ce}^{3+}$  (рисунок 42). Другими словами, в случае легирования стекла только ионами тербия имеющихся условий варки достаточно для получения прозрачного бесцветного стекла, но при введении  $\text{CeO}_2$  требуются дополнительные меры для смещения равновесия в сторону люминесцирующей формы  $\text{Ce}^{3+}$ .



Рисунок 42 – Фотографии стекол состава 19 (бесцветный) и 20 (окрашенный).

Специально вводимые в состав стекла окислители и восстановители позволяют оказывать влияние на степень окисления элементов с переменной валентностью без существенного изменения технологического режима варки стекол. Совместное введение нескольких элементов с переменной валентностью оказывает влияние на равновесие каждого из этих элементов.

Было прослежено влияние введения  $Tb_4O_7$ ,  $CeO_2$  и  $Sb_2O_3$  в различных комбинациях на спектр поглощения стекол. На рисунке 43 изображены спектры поглощения ряда исследованных стекол. Видно, что граница фундаментального поглощения нелегированного стекла, измеренная при  $k = 100 \text{ см}^{-1}$ , лежит при  $\lambda_{гр} \approx 210 \text{ нм}$  (рисунок 43, кривая 1). Спектр высоколегированного Tb стекла (рисунок 43, кривая 19) характеризуется слабой абсорбционной полосой при  $\lambda \approx 485 \text{ нм}$  (рисунок 43, 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:  $^5D_4$  (полоса  $\sim 485 \text{ нм}$ ),  $^5D_3$ ,  $^5G_6$ ,  $^5L_{10}$  (полоса  $\sim 380 \text{ нм}$ ),  $^5G_5$ ,  $^5D_2$ ,  $^5G_4$ ,  $^5L_9$  (полоса  $\sim 370 \text{ нм}$ ),  $^5G_3$ ,  $^5L_8$ ,  $^5L_7$ ,  $^5L_6$ ,  $^5G_2$  (полоса  $\sim 350 \text{ нм}$ ). Увеличение поглощения при  $\lambda \leq 280 \text{ нм}$  для Tb-содержащего стекла по сравнению с поглощением матрицы (рисунок 43, кривые 1, 19), можно полагать, связано с межконфигурационным переходом ионов  $Tb^{3+}$ .

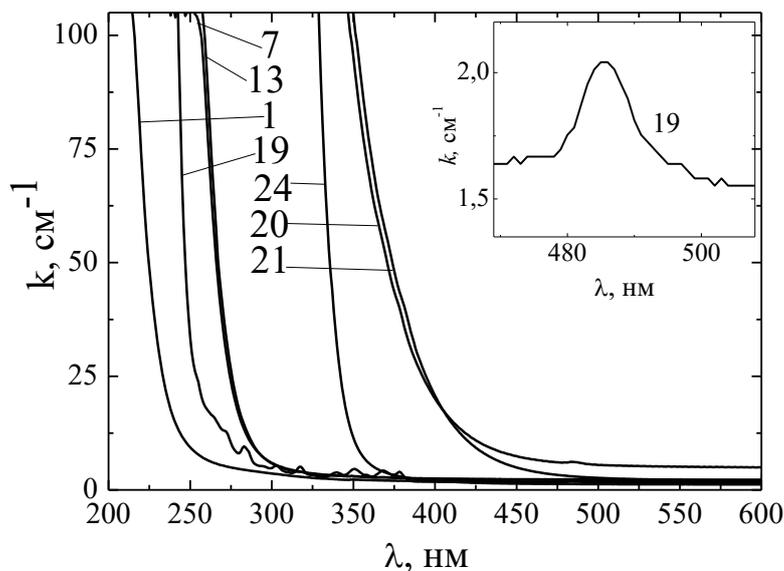


Рисунок 43 – Спектры поглощения легированных и нелегированного стекл.

При увеличении концентрации  $Tb_2O_3$  вид спектров поглощения практически не меняется. Наблюдается лишь закономерное возрастание интенсивности полос поглощения, соответствующих  $Tb^{3+}$  с увеличением концентрации активатора (рисунок 44). Согласно с законом Бугера-Ламберта-Бера (рисунок 44, вставка), проверенное по полосе поглощения, соответствующей  ${}^7F_6 \rightarrow {}^5D_4$  (485 нм) переходу, свидетельствует о сохранении структуры оптических центров при изменении концентрации  $Tb_2O_3$ , как и в случае хантитоподобных стекол, допированных самарием [6]. При этом на спектре стекла с полной заменой оксида иттрия на оксид тербия присутствуют полосы, характерные только для  $Tb^{3+}$ , и полученное стекло не окрашено, несмотря на наличие полосы поглощения в видимой области (рисунки 43, 44). Отсутствие окрашивания объясняется низкой интенсивностью полос поглощения, свойственной для всех f-f переходов, так же оно свидетельствует, что подобранные условия синтеза адекватны и достаточны для перевода тербия в  $Tb^{3+}$  форму.

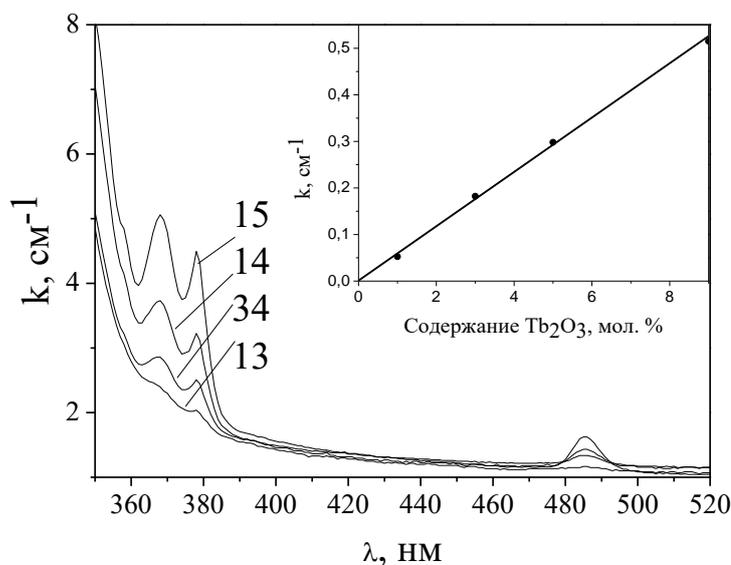


Рисунок 44 – Спектры поглощения стекол состава  $1\text{Ce}_2\text{O}_3-x\text{Tb}_2\text{O}_3-(9-x)\text{Y}_2\text{O}_3-30\text{Al}_2\text{O}_3-60\text{B}_2\text{O}_3$  (мол. %),  $x=1\div 9$ .

В силикатных стеклах желтовато-коричневое окрашивание появляется только при содержании 5-10 масс.%  $\text{CeO}_2$  в шихте [33]. Действительно, для стекла состава 20 (содержащего  $\sim 10$  масс.%  $\text{Ce}_2\text{O}_3$ ) наблюдается смещение края фундаментального поглощения в сторону больших длин волн по сравнению со стеклом без церия:  $\lambda_{\text{гр}}$  сдвигается к 355 нм и появляется поглощение в видимой области спектра (рисунок 43, кривая 20), что указывает на присутствие  $\text{Ce}^{4+}$ . Это приводит к появлению желтой окраски у стекла.

При дополнительном введении в это стекло тербия поглощение в видимой области заметно ослабляется и незначительно возрастает крутизна полосы УФ поглощения (рисунок 43, кривая 21). Однако окрашивание не пропадает и  $\lambda_{\text{гр}}$  изменяется незначительно.

Варка стекол с добавлением в исходную шихту оксида сурьмы сверх 100% приводит к получению прозрачных и бесцветных стекол. Как видно из рисунка 45 мольного соотношения  $\text{Ce}_2\text{O}_3:\text{Sb}_2\text{O}_3 = 3:1$  вполне достаточно для обесцвечивания стекла. Легирование подобного Ce–Tb-содержащего стекла сурьмой сопровождается значительным коротковолновым сдвигом УФ полосы

( $\lambda_{гр} \approx 330$  нм), повышением ее крутизны и исчезновением поглощения в видимой области спектра (рисунок 43, кривая 24).

Легирование матрицы только сурьмой (1 мол. %) сопровождается относительно небольшим длинноволновым сдвигом краевого поглощения (рисунок 43, кривая 7), обусловленным поглощением  $Sb^{3+}$ . Добавка к этому стеклу тербия в идентичной концентрации практически не отражается на спектре его УФ поглощения (рисунок 43, кривая 13). При дальнейшем увеличении концентрации оксида сурьмы край фундаментального поглощения продолжает смещаться также в сторону больших длин волн. При содержании  $Sb_2O_3$  свыше 15 мол. % полученные стекла опалесцировали.

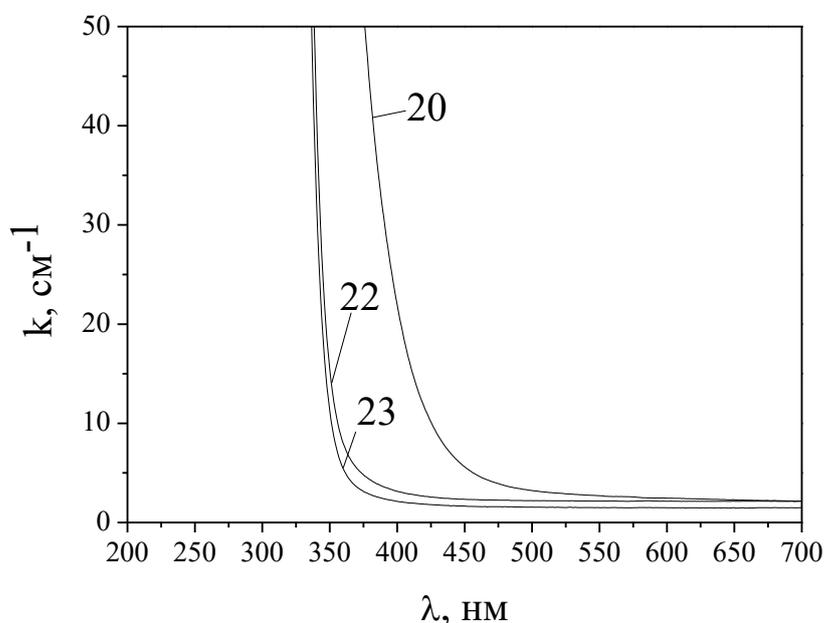


Рисунок 45 – Спектры поглощения стекол составов 20, 22 и 23.

На рисунках 46-48 изображены спектры люминесценции некоторых из синтезированных стекол. Здесь интенсивности в спектрах люминесценции с одинаковой длиной волны возбуждения ( $\lambda_{exc}$ ) даны относительно наиболее интенсивной полосы. Интенсивность последней, а также интенсивности в спектрах с различными  $\lambda_{exc}$  приведены в максимуме к единице.

Видно, что неактивированное стекло характеризуется слабоинтенсивной полосой люминесценции с положением максимума  $\lambda_{max} \approx 440$  нм (рисунок 46,

кривая 1). Легирование этого стекла сурьмой сопровождается появлением интенсивной люминесцентной полосы с  $\lambda_{\max} \approx 430$  нм, полуширина которой при  $\lambda_{\text{exc}} = 270$  нм составляет  $\sim 300$  нм (рисунок 46, кривая 7). Интенсивность этой полосы достигает максимума при концентрации  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  равной 1 мол. % и снижается приблизительно в 30 раз при концентрации в 15 моль. %. Увеличение концентрации Sb в 5 раз сопровождается более чем двукратным снижением интегральной интенсивности люминесцентной полосы и ее существенным уширением (рисунок 46, кривая 9). Увеличение  $\lambda_{\text{exc}}$  до 300 нм ведет к небольшому длинноволновому смещению максимума полосы и ее сужению (рисунок 46, кривая 7'). Широкая бесструктурная полоса люминесценции позволяет предположить возможность создания на основе иттрий-алюмоборатной системы люминесцирующего стекла, активированного  $\text{Sb}^{3+}$  и пригодного для использования в качестве преобразователя ультрафиолетового излучения в квазибелый свет. Также слабая зависимость контура полосы люминесценции от возбуждающего излучения может позволить использовать предлагаемое стекло в качестве стандарта для коррекции регистрируемых спектров люминесценции в соответствующих областях спектра.

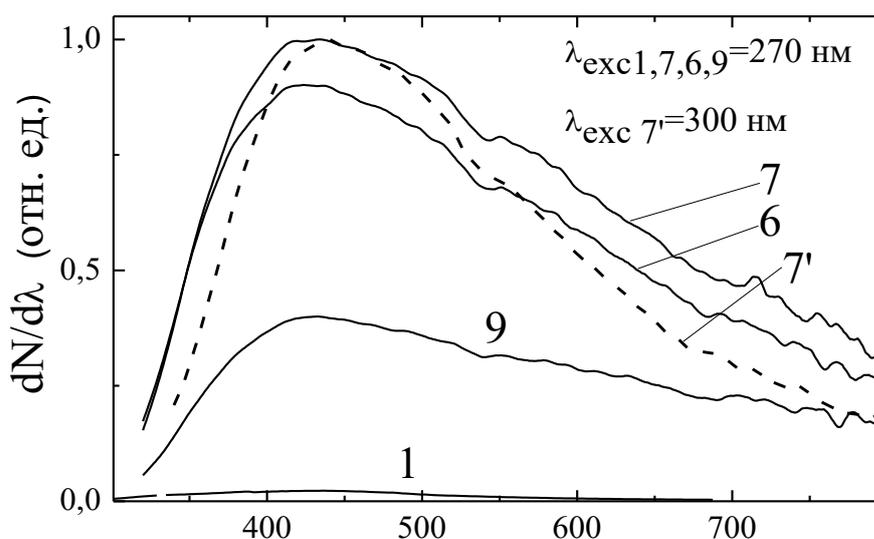


Рисунок 46 – Спектры люминесценции стекол составов 1, 6, 7 и 9.

Дополнительное легирование Sb-содержащего стекла церием ведет к замене описанной полосы люминесценции на более узкую и более коротковолновую полосу (рисунок 47), форма и положение которой практически не зависит от  $\lambda_{\text{exc}}$ . Этот спектр характерен для люминесценции  $\text{Ce}^{3+}$ , а полоса люминесценции соответствует переходу 5d-4f внутри этого иона. С увеличением концентрации  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  от 0,05 до 6,0 мол % положение максимума этой полосы смещается с 320 нм до 370 нм (рисунок 47, кривые 22, 23, 25-27), а ее интенсивность достигает максимума при концентрации 0,5 мол % (рисунок 47, кривая 26).

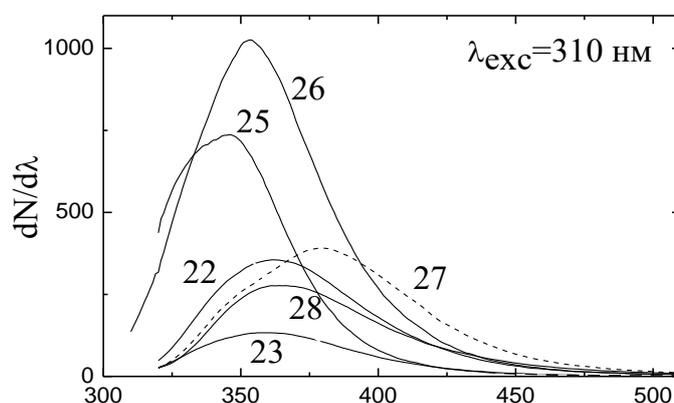


Рисунок 47 – Спектры люминесценции стекол составов 22, 23, 25-28.

Спектры люминесценции  $\text{Tb}^{3+}$  в Sb–Tb- и Ce–Tb–Sb-содержащих стеклах идентичны при сканировании  $\lambda_{\text{exc}}$  в области 270-390 нм (рисунок 48). Относительные интенсивности люминесценции ионов  $\text{Sb}^{3+}$  и  $\text{Ce}^{3+}$  в соактивированных стеклах снижаются с ростом соотношения Tb/Sb и Tb/Ce и для исследованного концентрационного ряда существенно уступают интенсивности люминесценции ионов  $\text{Tb}^{3+}$ . Следует отметить, что при увеличении концентрации Tb с 1 до 10 мол % в пересчете на одинаковую долю поглощенных квантов интенсивность люминесценции снижается не более, чем на 18%. Полосы люминесценции соответствуют внутриконфигурационным

переходам внутри  $Tb^{3+}$ : широкая полоса с максимумом при  $\approx 350$  нм  $^5D_3 \rightarrow ^7F_j$ ,  $\approx 490$  нм  $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$ ,  $\approx 545$  нм  $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ ,  $\approx 585$  нм  $^5D_4 \rightarrow ^7F_4$ ,  $\approx 620$  нм  $^5D_4 \rightarrow ^7F_3$ .

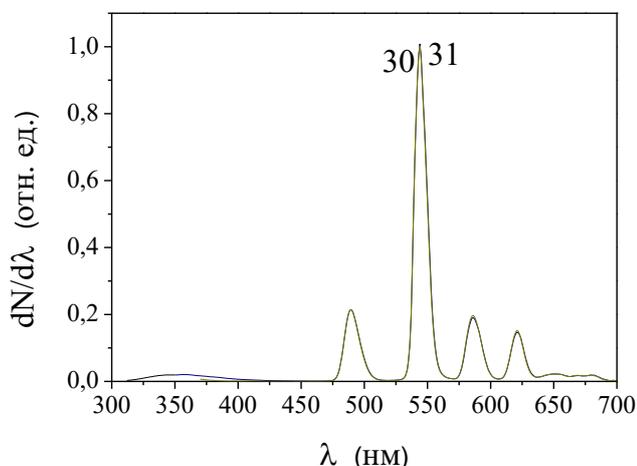


Рисунок 48 – Спектры люминесценции YAB стекол, солегированных  $Tb_2O_3$ ,  $Ce_2O_3$  и  $Sb_2O_3$ .

На рисунке 49 изображены спектры возбуждения люминесценции ряда синтезированных стекол при длинах волны регистрации ( $\lambda_{rec}$ ), соответствующих максимумам люминесцентных полос. Видно, что люминесценция Sb-содержащего стекла характеризуется широкой структурной полосой возбуждения с  $\lambda_{max} \approx 270$  нм и пиком на левом плече при  $\lambda_{max} \approx 230$  (рисунок 49, 7), которые связаны со  $Sb^{5+}$  и  $Sb^{3+}$ , соответственно. Люминесценция Ce–Sb-содержащего стекла возбуждается в широкой двугорбой полосе с  $\lambda_{max}$  при 270 и 320 нм (рисунок 49, кривая 26), при этом полоса возбуждения при  $\lambda = 320$  нм связана с 4f-5d переходом внутри  $Ce^{3+}$ . Tb-содержащее стекло характеризуется серией узких слабоинтенсивных полос возбуждения люминесценции в области 300-385 нм и интенсивными полосами с  $\lambda_{max} \approx 220$  и 270 нм (рисунок 49, кривая 19), которые связаны с указанными ранее переходами с основного  $^7F_6$  подуровня  $Tb^{3+}$ . В спектре этого стекла имеется также слабоинтенсивная полоса при 480 нм (на рисунке не показана). Полосы возбуждения люминесценции ионов  $Ce^{3+}$  и  $Sb^{3+}$  наблюдаются и в спектрах возбуждения люминесценции ионов  $Tb^{3+}$  для стекла, легированного Ce, Tb и Sb (рисунок 49, кривая 31). При этом относительная интенсивность

широких полос возбуждения люминесценции ионов  $Tb^{3+}$  изменяется пропорционально концентрации соответствующих легирующих элементов.

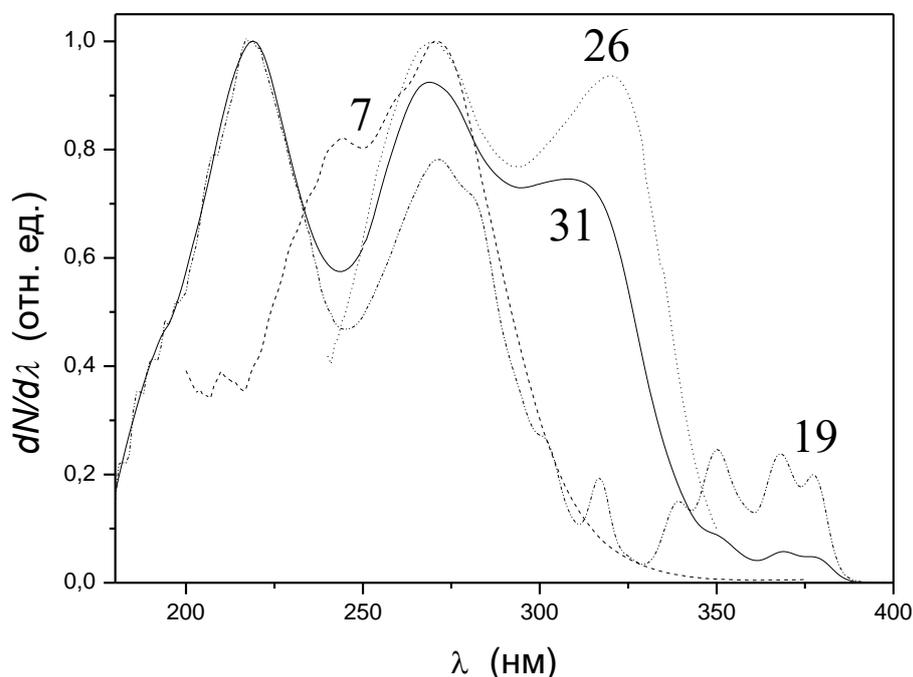


Рисунок 49 – Спектры возбуждения люминесценции YAB стекол, активированных:  $Tb^{3+}$  (19),  $Sb^{3+}$  (7),  $Ce^{3+}/Sb^{3+}$  (26) и  $Tb^{3+}/Ce^{3+}/Sb^{3+}$  (31).

На рисунке 50 приведена кинетика затухания Ce–Tb–Sb-содержащих стекол при возбуждении через ионы  $Ce^{3+}$ . При сканировании  $\lambda_{гес}$  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 %. Видно, что процесс ускоряется при увеличении концентрации Sb либо Ce. При сканировании  $\lambda_{гес}$  по спектру люминесценции  $Tb^{3+}$  какого либо изменения параметров процесса затухания не наблюдается.

На рисунке 51 изображена кинетика затухания люминесценции ионов  $Sb^{3+}$  в Sb- и Sb–Tb-содержащих стеклах. Видно, что затухание люминесценции осуществляется по неэкспоненциальному закону. При этом увеличение концентрации Sb характера затухания не изменяет и слабо отражается на

интегральной длительности затухания (рисунок 51, кривые 6 и 8-10). Легирование Tb сопровождается значительным ускорением затухания люминесценции  $Sb^{3+}$  (рисунок 51, кривая 29).

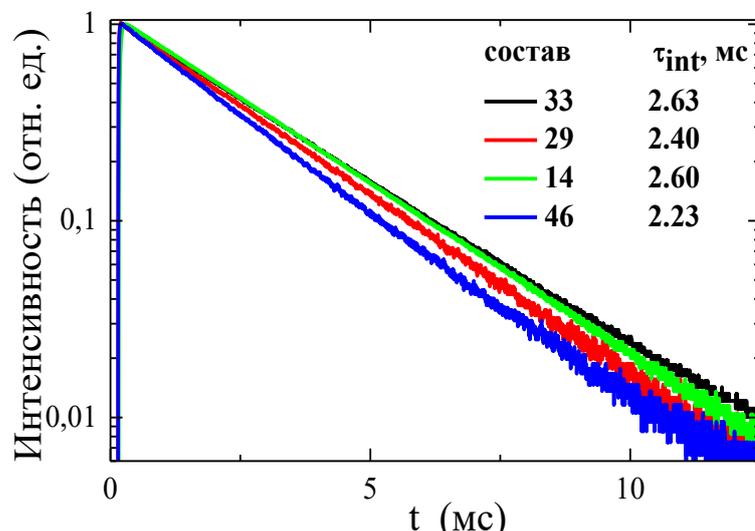


Рисунок 50 – Спектры и кинетика затухания люминесценции ионов  $Tb^{3+}$  в Tb-Sb- и Ce-Tb-Sb-содержащих стеклах,  $\lambda_{exc} = 337$  нм,  $\lambda_{rec} = 545$  нм.

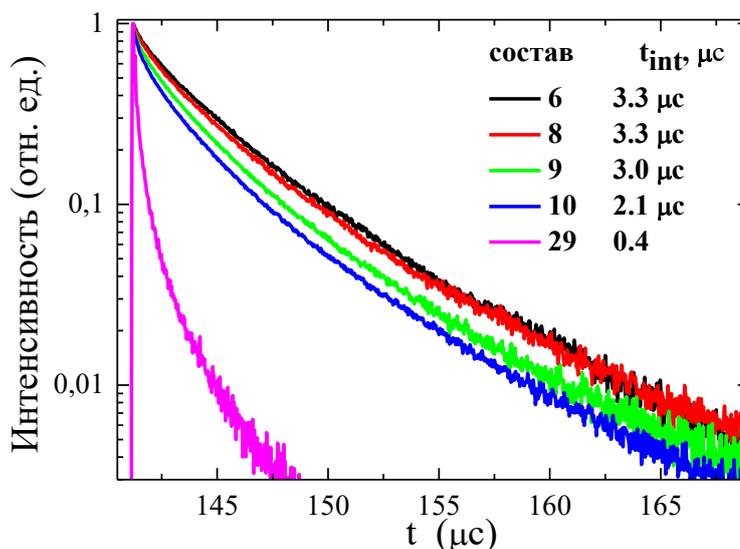


Рисунок 51 – Кинетика затухания люминесценции Sb- и Sb-Tb-содержащих стекол в зависимости от концентрации активатора,  $\lambda_{exc} = 266$  нм,  $\lambda_{rec} = 435$  нм.

На рисунке 52 приведена кинетика затухания люминесценции Ce-Sb- и Ce-Tb-Sb-содержащего стекла при возбуждении через ионы  $Ce^{3+}$ . Видно, что с увеличением как концентрации Ce, так и Sb интегральная длительность

затухания люминесценции сокращается. Увеличение  $\lambda_{\text{rec}}$  приводит к увеличению интегральной длительности затухания люминесценции.

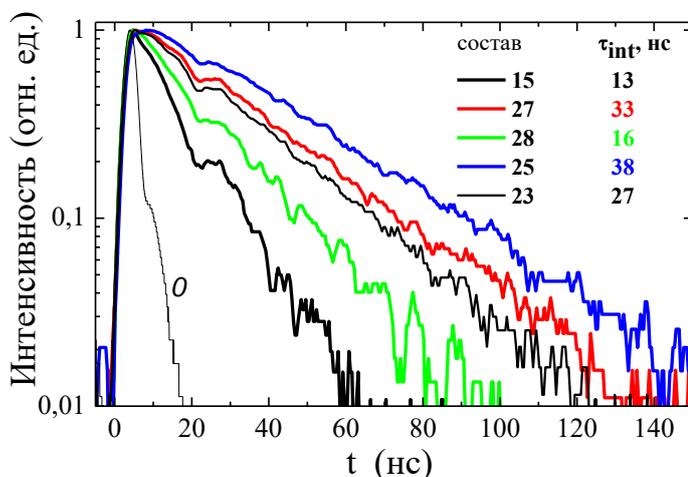


Рисунок 52 – Кинетика затухания люминесценции Ce<sup>3+</sup> в Ce–Sb- и Ce–Tb–Sb-содержащих стеклах,  $\lambda_{\text{exc}} = 337$  нм,  $\lambda_{\text{rec}} = 360$  нм.

На рисунке 53 изображена зависимость квантового выхода люминесценции исследованных стекол от концентраций церия и тербия. Видно, что максимальное значение  $\eta$  достигается при концентрации Tb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  $\geq 5$ , Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  $\approx 1$ , Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  $\approx 1$ . С увеличением концентраций, как Ce, так и Sb значение  $\eta$  снижается. Рассчитаны коэффициенты ветвления люминесценции для наиболее интенсивных переходов <sup>5</sup>D<sub>4</sub>→<sup>7</sup>F<sub>6</sub> ( $\lambda \sim 490$  нм), <sup>5</sup>D<sub>4</sub>→<sup>7</sup>F<sub>5</sub> ( $\lambda \sim 545$  нм), <sup>5</sup>D<sub>4</sub>→<sup>7</sup>F<sub>4</sub> ( $\lambda \sim 585$  нм) и <sup>5</sup>D<sub>4</sub>→<sup>7</sup>F<sub>3</sub> ( $\lambda \sim 620$  нм) Tb<sup>3+</sup> 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<sup>3+</sup> не превысило 20%, можно характеризовать эти стекла как обладающие достаточно высокой стойкостью соактиваторов к фотоокислению. Таким образом, изученные стекла

пригодны для разработки на их основе высокоразрешающих экранов, визуализирующих УФ излучение (Приложение А).

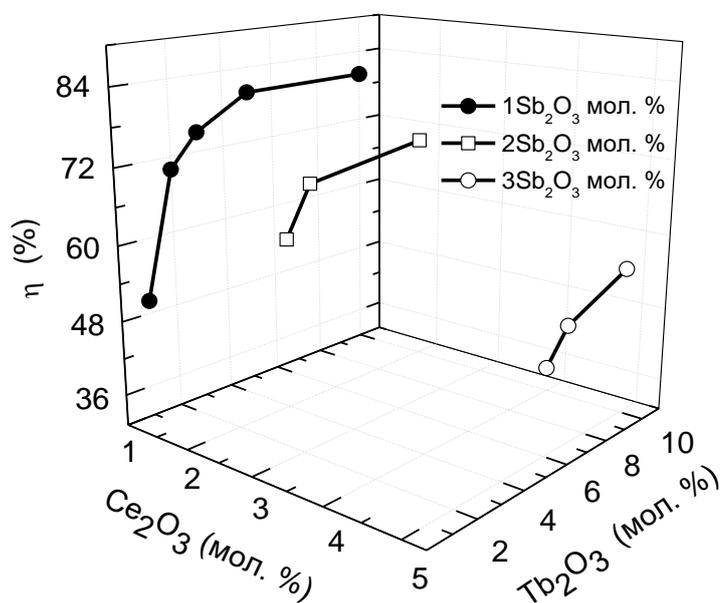


Рисунок 53 – Зависимость квантового выхода люминесценции от концентрации Се и Тб при фиксированной концентрации Sb ( $\lambda_{\text{exc}} = 280$  нм).

Данные спектров поглощения были исследованы для определения параметров интенсивности на основе теории Джадда-Офельта. Эта теория допускает компактное представление результатов измерений интенсивности полос поглощения ионов РЗЭ в каждой конкретной матрице, что позволяет оценить изменение локального окружения разных матриц. Для сравнения были выбраны составы 18, 19 и 30. Эти стекла были выбраны для того, чтобы отследить возможное изменение локального окружения  $\text{Tb}^{3+}$ : 1) при значительном увеличении содержания активатора, 2) введении соактиватора.

Для образцов выбранных стекол были определены параметры Джадда-Офельта по методике, описанной в 2.2.6. Также для сравнения точности определения параметров в разных случаях расчет был произведен по разному

количеству полос (по трем в случае с концентрационной зависимостью и по шести в случае с соактиватором).

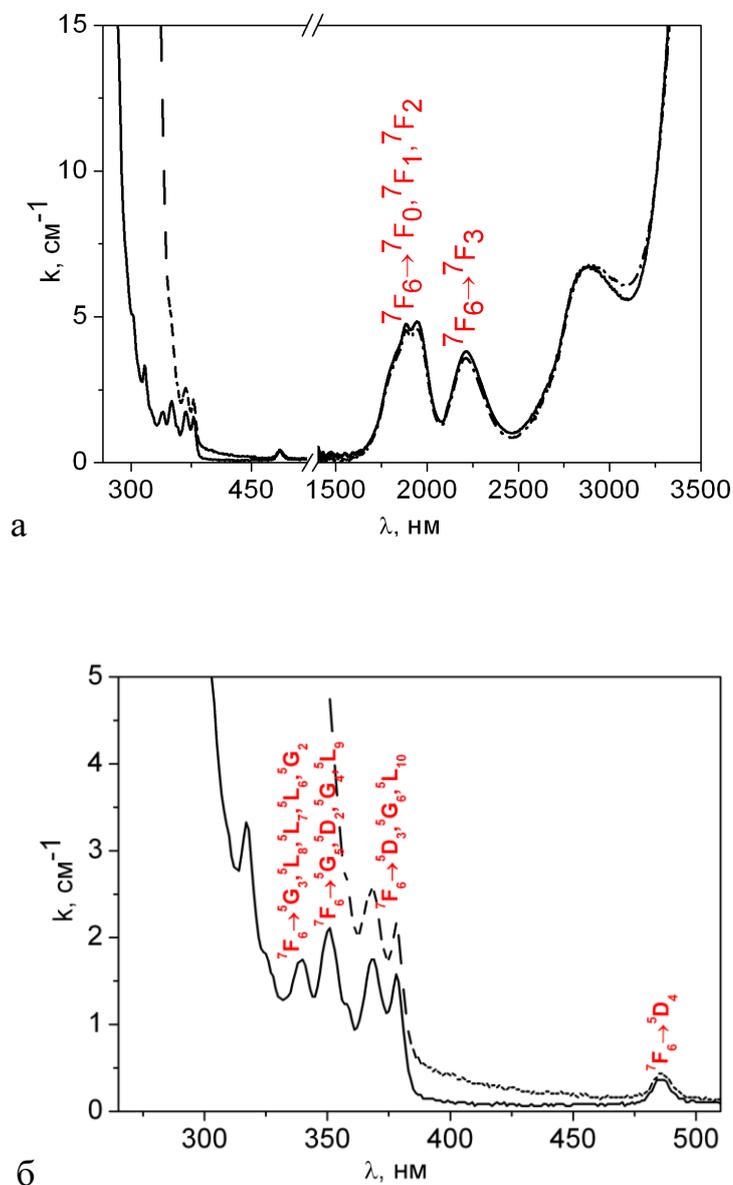


Рисунок 54 – Спектры поглощения стекол 18 (пунктирная линия) и 30 (сплошная линия): а – обзорный спектр поглощения, б – полосы поглощения в УФ и видимой области спектра.

На рисунке 54 представлен спектр поглощения стекол, содержащих 6 мол. %  $Tb_2O_3$  с/без 1 мол. %  $Ce_2O_3$ . При расчете параметров Джадда-Офельта для  $Tb^{3+}$  учитывали отмеченные на спектрах полосы поглощения, обусловленные переходом с основного уровня тербия ( ${}^7F_6$ ). Определение

значений интегральных коэффициентов поглощения полос в коротковолновой области спектра затруднено из-за частичного их перекрывания с собственным поглощением стекла как в УФ, так и в ИК диапазоне. Видно, что при введении  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  полоса поглощения последнего перекрывает ряд полос  $\text{Tb}^{3+}$  в УФ области, поэтому дополнительно к полосам поглощения в УФ и видимом диапазоне были использованы полосы  $\text{Tb}^{3+}$  в ИК области (рисунок 54, а). Для учета вклада матрицы стекла, ионов сурьмы и  $\text{Ce}^{3+}$  в поглощение образцов были также исследованы стекла состава: 7 и 32.

Для вычислений использованы значения матричных элементов для  $\text{Tb}^{3+}$ , которые взяты из [24] и приведены в разделе 2. Рассчитанные параметры Джадда-Офельта представлены в таблице 5. Считается, что  $\Omega_2$  и  $\Omega_6$  отражают изменение степени ковалентности связей иона РЗЭ с другими элементами, а  $\Omega_4$  – результат одновременного влияния  $\Omega_2$  и  $\Omega_6$ , что иногда не позволяет однозначно определить причины изменения данного параметра.

Таблица 5 – Параметры Джадда-Офельта для  $\text{Tb}^{3+}$  в УАВ стеклах

Состав стекла, мол. %	$\Omega_i, \text{см}^2$		
	$\Omega_2$	$\Omega_4$	$\Omega_6$
6 $\text{Tb}_2\text{O}_3$ -4 $\text{Y}_2\text{O}_3$ -30 $\text{Al}_2\text{O}_3$ -60 $\text{B}_2\text{O}_3$ и 1 $\text{Sb}_2\text{O}_3$ сверх 100%	$5,45 \times 10^{-20}$	$2,82 \times 10^{-20}$	$3,76 \times 10^{-20}$
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 $\text{B}_2\text{O}_3$ и 1 $\text{Sb}_2\text{O}_3$ сверх 100%	$4,99 \times 10^{-20}$	$2,18 \times 10^{-20}$	$3,51 \times 10^{-20}$

Совпадение величин параметров  $\Omega_i$  для обоих стекол в пределах погрешности расчета [24] позволяет заключить, что введение  $\text{Ce}^{3+}$  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  $\text{Tb-O-Ce}$ , т.е. полиэдры, образованные редкоземельными ионами, не имеют общих вершин, несмотря на неупорядоченную структуру матрицы. Эти данные согласуются с полученными с помощью люминесцентных методов анализа результатами для

стекло, активированных ионами  $\text{Sm}^{3+}$ . Изолированные полиэдры ионов РЗЭ – характерная особенность структуры хантита, которая, очевидно, частично сохраняется в хантитоподобном стекле. Действительно, согласно данным о превращениях в шихте образующейся последней фазой является хантит.

### 3.3 Рентгенолюминесценция хантитоподобных стекол

Классическими недостатками стекол, как сцинтилляторов, являются низкие радиационно-оптическая устойчивость и эффективность преобразования рентгеновского излучения в световое. Если первый может быть сравнительно легко преодолен за счет введения в состав стекла протекторных добавок, например,  $\text{CeO}_2$ , то последний устранить сложнее. Частично его можно преодолеть, вводя в состав стекла тяжелые элементы, которые повышают плотность стекла и увеличивают коэффициент поглощения рентгеновских лучей. Однако разупорядоченная структура стекла приводит к тому, что большая часть поглощенной энергии рассеивается на дефектах структуры, не попадая на оптические центры.

Материалы, активированные как  $\text{Ce}^{3+}$ , так и  $\text{Tb}^{3+}$  могут, как известно, люминесцировать при возбуждении рентгеновским излучением [2, 3, 9]. С учетом особенности исследуемых стекол, а именно – возможности введения высокого содержания РЗЭ без их заметной сегрегации, перспективно изучение люминесценции данных стекол при возбуждении рентгеновским излучением.

Действительно, при облучении рентгеновским излучением иттрий-алюмооборатные стекла, соактивированные  $\text{Ce}^{3+}$  и  $\text{Tb}^{3+}$ , люминесцировали в зеленой области спектра с максимальной интенсивностью люминесценции при  $\sim 545$  нм. На рисунке 55 приведен типичный спектр рентгенолюминесценции изученных стекол. Наиболее интенсивное излучение наблюдается в области 540-550 нм (полоса  ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$  ионов  $\text{Tb}^{3+}$ ), что делает данное стекло удобным для применения в качестве детектора рентгеновского излучения при использовании

совместно с ПЗС-матрицами. Одновременно этот факт свидетельствует о высокой эффективности сенсibilизированной люминесценции ионов  $Tb^{3+}$  в данных стеклах. В дальнейшем все измерения интегральной интенсивности рентгенолюминесценции проводили относительно одного из образцов стекол, принятого за эталон.

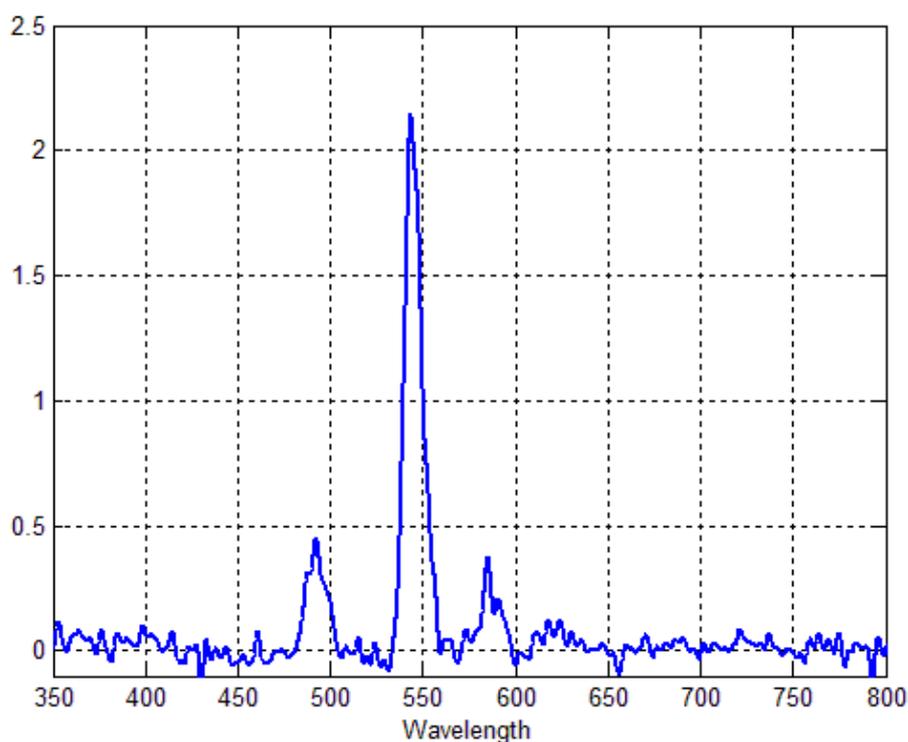


Рисунок 55 – Типичный спектр рентгенолюминесценции изученных стекол.

Были прослежены концентрационные зависимости интенсивности люминесценции от содержания  $Tb^{3+}$  и  $Sb^{3+}$ . Для установления влияния концентрации оксида тербия на интенсивность люминесценции его количество изменяли в пределах от 1 до 9 мол. %. При этом оказалось, что интенсивность свечения возрастает практически линейно с увеличением концентрации активатора, однако при повышении энергии рентгеновского пучка этот рост интенсивности свечения замедляется примерно на пяти мол. % (рисунок 56). Таким образом, как и ожидалось, интенсивность свечения исследованных стекол возрастала при увеличении содержания  $Tb_2O_3$ , однако при более

высоких энергиях падающего излучения эта зависимость, по-видимому, выходит на плато и дальнейшее повышение концентрации активатора становится неэффективным.

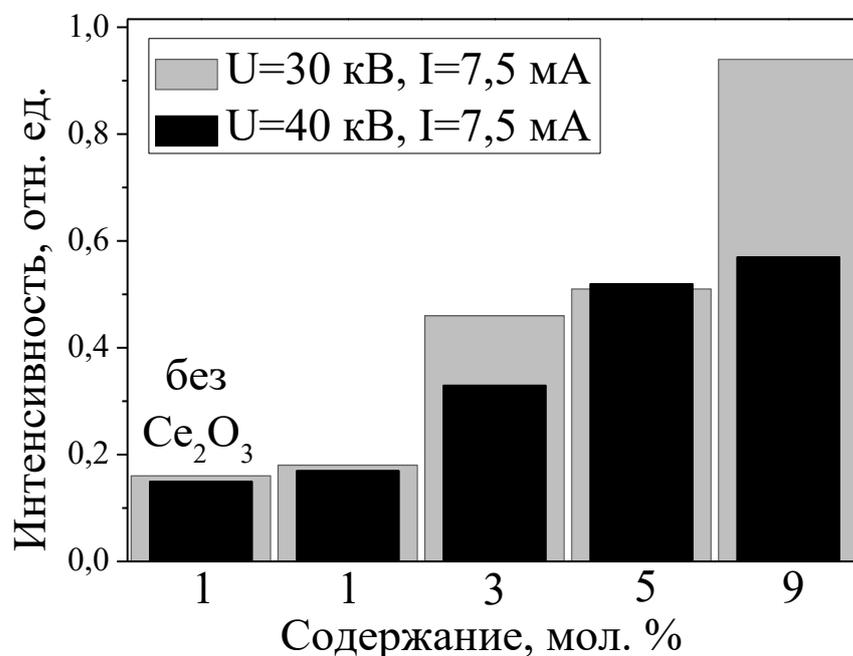


Рисунок 56 – Интенсивность рентгенолюминесценции стекол в зависимости от концентрации Tb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Установлено увеличение интенсивности свечения при снижении концентрации Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (рисунок 57). Это может быть связано с уменьшением рассеивания энергии. Для увеличения их плотности и, соответственно, поглощающей способности в состав этих стекол были введены тяжелые элементы в виде оксида бария и гадолиния, галлия и свинца. Стоит отметить, что Gd<sup>3+</sup>, аналогично Ce<sup>3+</sup>, во многих случаях выступает в роли сенсбилизатора люминесценции Tb<sup>3+</sup>.

При оценке влияния оксида свинца на рентгенолюминесценцию иттрий-алюмоборатных стекол, соактивированных Ce<sup>3+</sup> и Tb<sup>3+</sup>, была произведена частичная замена В<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и полное замещение Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на PbO. В качестве базового состава выбрано стекло 1Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-5Tb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-4Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-30Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-60В<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и 1Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> сверх 100%. Это стекло показало достаточно высокую интенсивность

люминесценции при относительно невысоком содержании оксида тербия. Интегральная интенсивность люминесценции указанных стекол в сравнении с базовым представлена на рисунке 58.

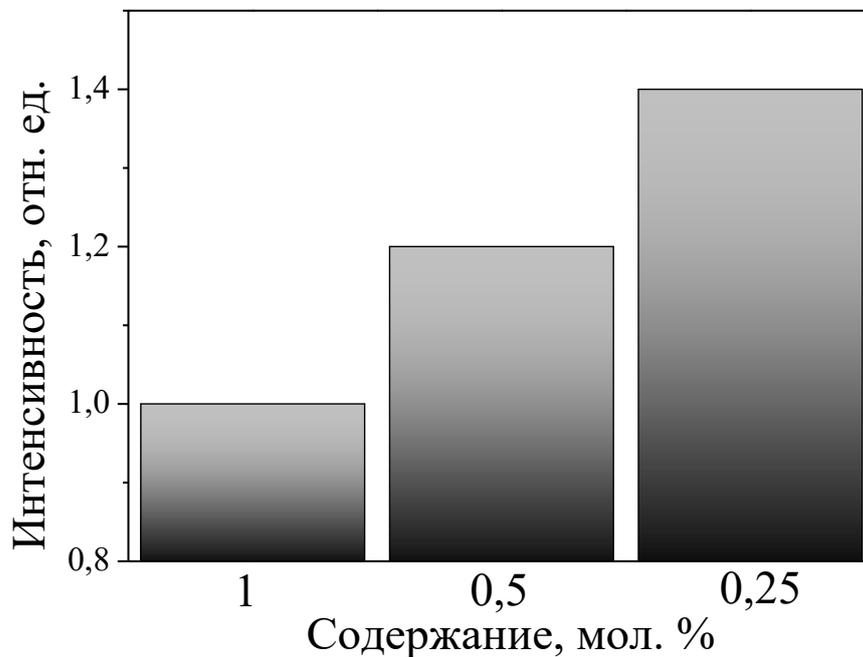


Рисунок 57 – Интенсивность рентгенолюминесценции стекол в зависимости от концентрации  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  ( $U=30$  кВ,  $I=7,5$  мА).

Видно, что интенсивность свечения стекла базового состава увеличивается в случае полной замены оксида иттрия на оксид свинца, однако дальнейшее увеличение содержания  $\text{PbO}$  за счет этого компонента приведет к снижению концентрации активатора. Частичное же замещение оксида бора приводит к незначительному снижению интенсивности люминесценции. Максимальная интенсивность свечения характерна для состава с частичной заменой оксида алюминия, однако дальнейшее увеличение содержания  $\text{PbO}$  в счет  $\text{Al}_2\text{O}_3$  негативно сказывается на интенсивности люминесценции.

Попытки замещения  $\text{Al}_2\text{O}_3$  на более тяжелые оксиды бария и гадолиния привели к незначительному снижению интенсивности свечения (примерно на 5%). Еще к более значительному снижению (на 25%) привела попытка заместить  $\text{Y}_2\text{O}_3$  на  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ . Однако совместное замещение оксидов иттрия и

алюминия оксидами гадолиния и бария, соответственно, позволило получить стекло с интегральной интенсивностью свечения равной таковой у эталона и возможностью вытяжки волокна.

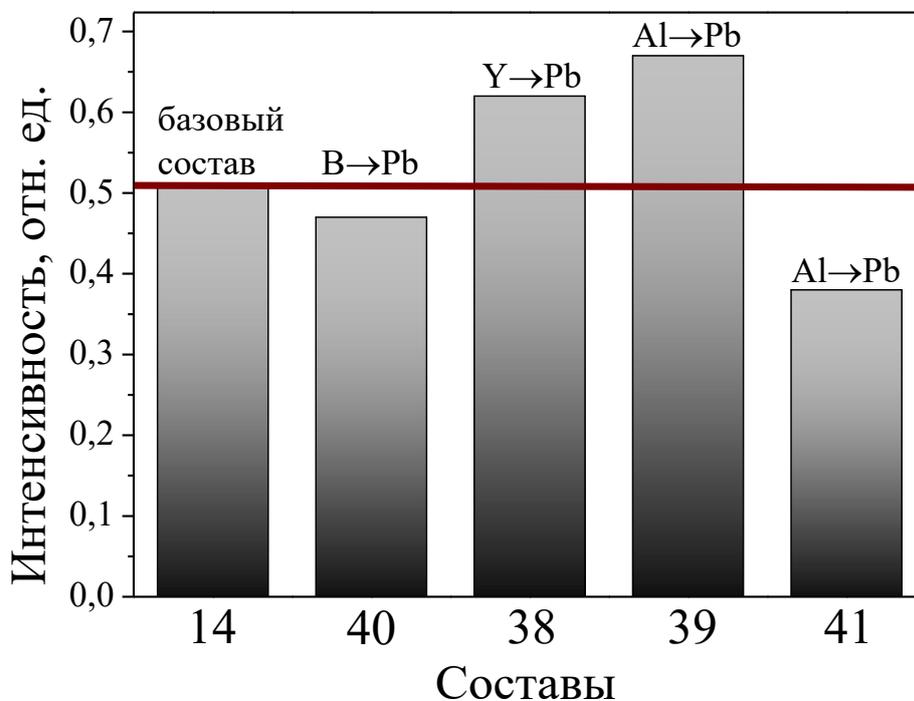


Рисунок 58 – Интенсивность люминесценции стекол с заменой компонентов на PbO ( $U=30$  кВ,  $I=7,5$  мА).

На основе изученных стекол был подобран состав, подходящий для вытяжки волокна, и подготовлен штабик. Вытяжка волокна осуществлялась на базе Научного центра волоконной оптики Российской академии наук (НЦВО РАН). Полученное волокно демонстрирует катодолюминесценцию при возбуждении электронами со средней энергией 150 кэВ (рисунок 59).

Спектр люминесценции волокна аналогичен таковому для монолитного образца стекла (рисунок 60). Небольшое снижение интенсивности люминесценции в районе 480-510 нм объясняется реабсорбцией, обусловленной поглощением в полосе при 485 нм. Это явление особенно проявляется в волокне за счет значительного увеличения пути по сравнению с монолитным образцом.

Для практических применений необходимо достигнуть энергетической эффективности конверсии рентгеновского излучения в световое  $\geq 50\%$  по отношению к кристаллу  $\text{CdWO}_4$ , который широко применяется в медицинской технике и интроскопии.

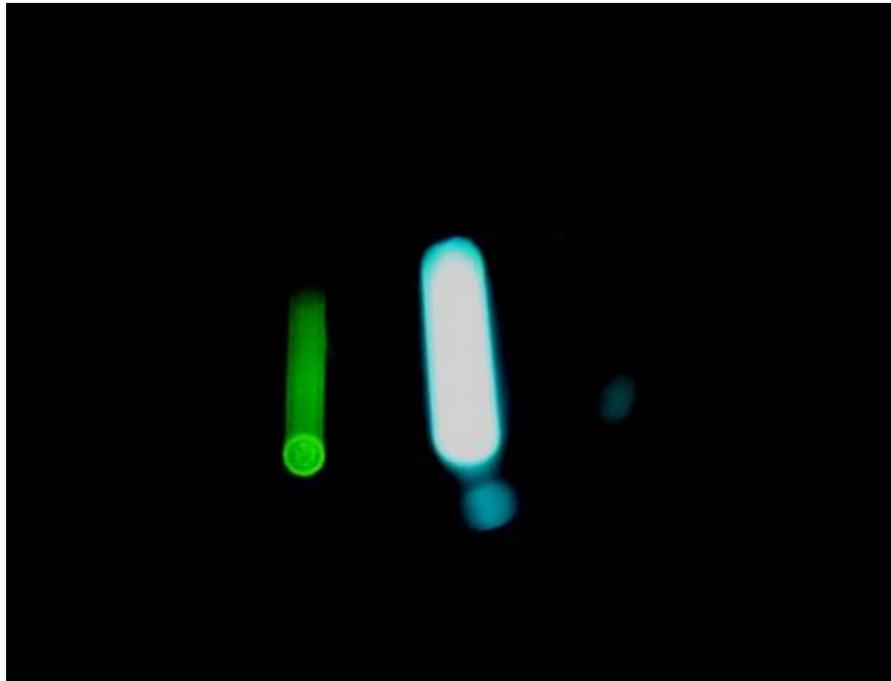


Рисунок 59 – Фотография оптического волокна толщиной 100 мкм (слева) и пластины монокристалла  $\text{CdWO}_4$  при возбуждении импульсным электронным пучком.

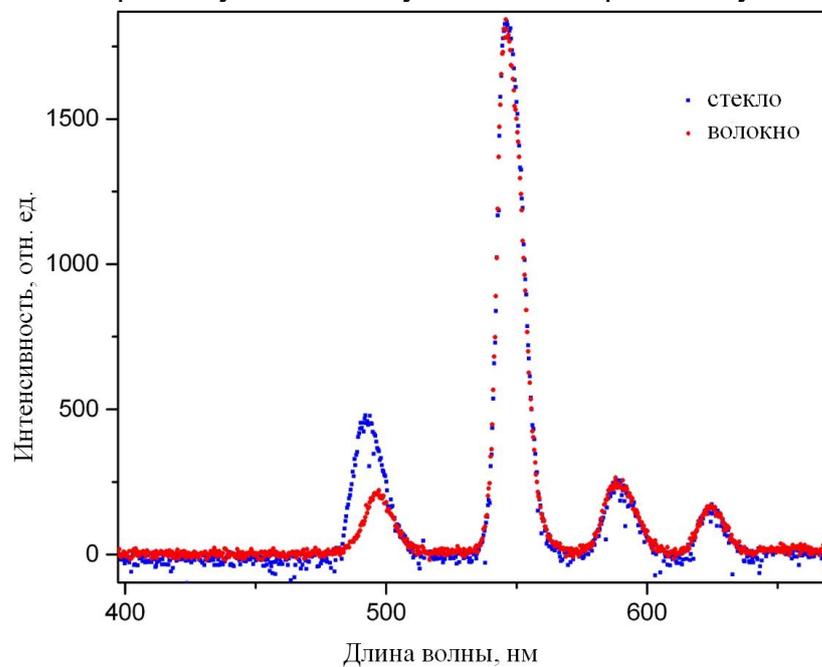


Рисунок 60 – Спектр катодолуминесценции стекла (синие точки) и волокна (красные точки) состава 36.

На данный момент для монолитных образцов стекла максимальный энергетический выход, оцененный по отношению к монокристаллу  $\text{CdWO}_4$ , составил 30%. Однако использование волокна может значительно увеличить это значение за счет более полного поглощения излучения из-за увеличения длины пути, а также позволит увеличить пространственное разрешение.

### **3.4 Методика варки и выработки хантитоподобных стекол в Pt-тигле объемом 300 мл для получения заготовок оптического качества**

Проведенные исследования показали, что стекла с соотношением соактиваторов  $\text{Ce}^{3+}/\text{Tb}^{3+}/\text{Sb}^{3+} = 1/6/1$  перспективны для разработки эффективных преобразователей УФ излучения в видимое (зелено-желтая область спектра). Для получения заготовки оптического качества в виде плоскопараллельной пластины с размерами 45x9 мм проведена серия варок в Pt-тигле объемом 300 мл стекла состава  $1\text{Ce}_2\text{O}_3-6\text{Tb}_2\text{O}_3-3\text{Y}_2\text{O}_3-30\text{Al}_2\text{O}_3-60\text{B}_2\text{O}_3$  и 1%  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  сверх 100%, выбранного на основании его спектральных свойств.

Получение стекла с определенными оптическими характеристиками в объемах значительно превышающих стандартные лабораторные варки затруднено вследствие большей вероятности протекания процессов фазового разделения или растрескивания образца. При переходе на варки в 300 мл Pt тигле был скорректирован режим с учетом данных о процессах, проходящих в шихте при нагреве.

На рисунке 61 приведены кривые ДСК и ДТА шихты для варки стекла расчетного состава  $10\text{Y}_2\text{O}_3-30\text{Al}_2\text{O}_3-60\text{B}_2\text{O}_3$  и кривая ДСК шихты для варки стекла состава  $1\text{Ce}_2\text{O}_3-6\text{Tb}_2\text{O}_3-3\text{Y}_2\text{O}_3-30\text{Al}_2\text{O}_3-60\text{B}_2\text{O}_3$  и 1%  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  сверх 100%. Замена  $\text{Y}_2\text{O}_3$  на  $\text{CeO}_2$  и  $\text{Tb}_4\text{O}_7$  в шихте не привела к существенным изменениям в ходе кривых, что свидетельствует о сходстве процессов, проходящих в обеих шихтах. Поэтому в дальнейшем анализ фазовых превращений проводили с использованием шихты для варки трехкомпонентного базового состава. Стоит

отметить, что использование навески большей массы в методе ДТА позволило зафиксировать эффекты в интервале 500-900°C.

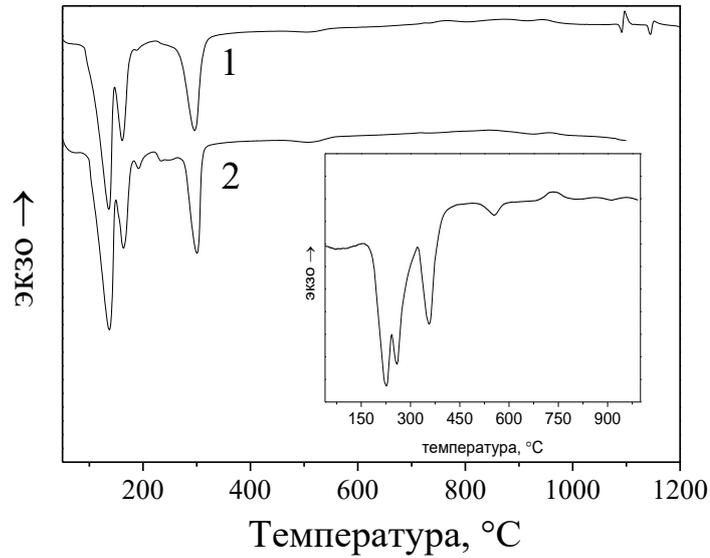


Рисунок 61 – Кривые ДСК и ДТА (вставка) шихты для варки стекла состава  $10\text{Y}_2\text{O}_3\text{-}30\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}60\text{B}_2\text{O}_3$  (1) и  $1\text{Ce}_2\text{O}_3\text{-}6\text{Tb}_2\text{O}_3\text{-}3\text{Y}_2\text{O}_3\text{-}30\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}60\text{B}_2\text{O}_3$  и 1%  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  сверх 100% (2), полученные при скорости нагрева 10 град/мин.

Для анализа процессов, протекающих в шихте, были проведены термообработки со скоростью нагрева  $10^\circ\text{C}/\text{мин}$  и с выдержкой до 60 мин при температурах согласно данным ДСК и ДТА. На рисунке 62 представлены рентгенограммы исходных реактивов и шихты до термообработки.

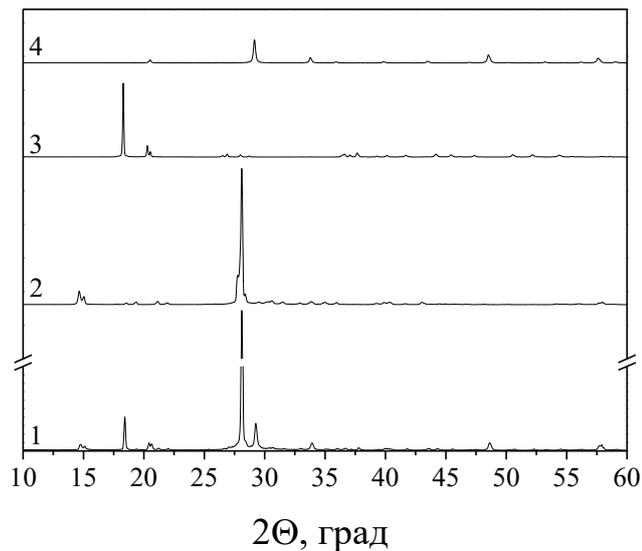


Рисунок 62 – Рентгенограммы шихты (1) и исходных реактивов:  $\text{H}_3\text{BO}_3$  (2),  $\text{Al}(\text{OH})_3$  (3),  $\text{Y}_2\text{O}_3$  (4).

При температурах до  $\sim 300^\circ\text{C}$  прогрев до температуры начала эффекта и небольшая выдержка (10 мин) не приводила к заметным изменениям на рентгенограммах, в том числе и при термообработке малых навесок шихты. Увеличение времени выдержки до 1 ч позволило зафиксировать изменения на рентгенограммах и интерпретировать низкотемпературные эндотермические эффекты разложением  $\text{H}_3\text{BO}_3$  ( $136, 161^\circ\text{C}$ ) и  $\text{Al}(\text{OH})_3$  ( $296^\circ\text{C}$ ) (рисунок 64). Сравнение интенсивностей брегговских отражений фаз  $\text{Y}_2\text{O}_3$  и  $\text{H}_3\text{BO}_3$  соответственно при  $29,2^\circ$  и  $28,1^\circ$  на рентгенограммах исходной и термообработанной ( $136^\circ\text{C}$ ) шихт, а также появление на последней рефлекса при  $21,2^\circ$ , принадлежащего  $\text{HBO}_2$ , свидетельствует о разложении борной кислоты по первой ступени (рисунок 63, а, б). С увеличением температуры до  $161^\circ\text{C}$  самое интенсивное отражение фазы  $\text{H}_3\text{BO}_3$  практически исчезает (рисунок 64, в). При дальнейшем повышении температуры начинает разлагаться  $\text{Al}(\text{OH})_3$  с образованием  $\text{AlOOH}$  (рисунок 63, г).

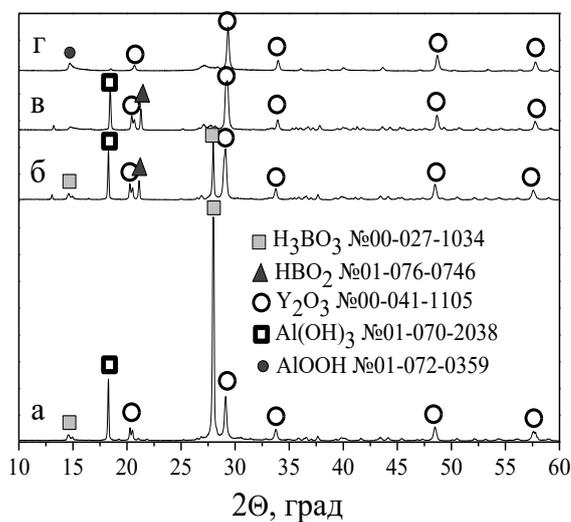


Рисунок 63 – Рентгенограммы исходной (а) и обработанной в течение 1 ч шихты при:  $136^\circ\text{C}$  (б),  $161^\circ\text{C}$  (в) и  $296^\circ\text{C}$  (г).

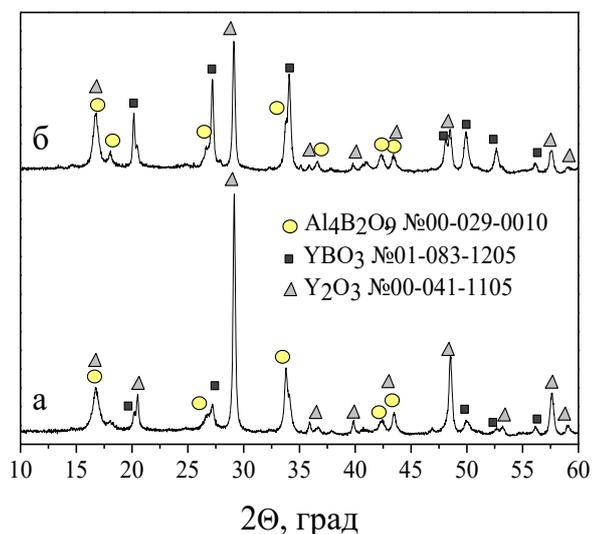


Рисунок 64 – Рентгенограммы шихты, обработанной в течение 10 мин при  $750^\circ\text{C}$  (а) и  $850^\circ\text{C}$  (б).

При переходе к более высокотемпературным эффектам время выдержки снизили до 10 мин в связи с увеличением скорости протекания процессов и

необходимостью зафиксировать их начальные стадии. Обработка образцов в температурной области слабо выраженных экзотермических эффектов на кривой ДСК (~750 и 850°C) приводит к образованию боратов: сначала алюминия, затем иттрия, что сопровождается снижением интенсивности брегговских отражений, соответствующих оксиду иттрия (рисунок 64).

Эффекты при 1091-1144°C, очевидно, связаны с инконгруэнтным плавлением фазы  $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$  и растворением  $\text{YBO}_3$ , что приводит к интенсификации образования хантита  $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$ . При этом на рентгенограмме наблюдается снижение интенсивностей брегговских отражений боратов алюминия и иттрия относительно рефлексов хантита (рисунок 65). Эндотермический пик при 1227°C обусловлен инконгруэнтным плавлением кристаллов хантита. Дальнейший нагрев показал, что при 1480°C практически вся шихта переходит в расплав (рисунок 66), что позволило определить температуру для ссыпок.

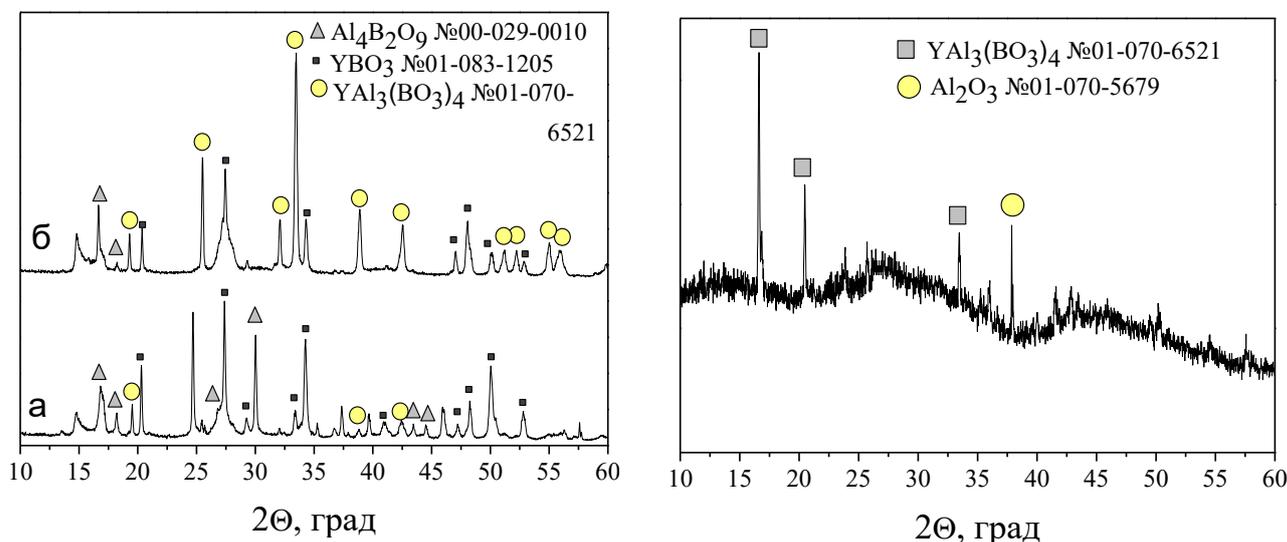


Рисунок 65 – Рентгенограммы шихт, прогретых при (а) – 1091, (б) – 1097°C в течение 10 мин. Рисунок 66 – Рентгенограмма шихты, обработанной до 1350°C.

Варку проводили в специально сконструированной печи, в которой была возможность осуществлять принудительную гомогенизацию и осветление расплава путем его барботажа аргоном через платиновую трубку. Шихту рассчитывали на 300 г стекла, что позволило получить оптически однородные фрагменты стекла размером не менее 45x9 мм.



Рисунок 67 – Фотография большой заготовки (слева – вид сверху, справа – вид сбоку).

Целью первой варки без применения операций бурления расплава аргоном являлось определение возможности получения отливки без фазового разделения при выбранном режиме варки. В результате этого эксперимента определены температурно-временной режим варки и засыпки шихты, а также условия отжига. Необходимая температура варки составила 1480°C. Требуемую массу стекла определяли исходя из размеров заготовки с учетом коэффициента заполнения тигля,  $k$ , не более 0,7. Первоначально во избежание растрескивания стекломассы форму для отливки подогревали до температуры 400°C. Расплав стекла выливали с помощью специально

сконструированного переверотного устройства. При выработке стекломассы произошло фазовое разделение (рисунок 67). Из куска стекла, содержащего наибольшее количество видимых участков фазового разделения, был подготовлен образец на РФА, однако отличий от рентгенограмм, снятых для визуально однородных стекол, не наблюдалось. Отказ от предварительного подогрева формы и снижение толщины отливки позволили получить стекло без видимых признаков фазового разделения, характеризующееся, однако, большим количеством свилей. Для повышения однородности стекла дальнейшие варки проводили с бурлением расплава аргоном.

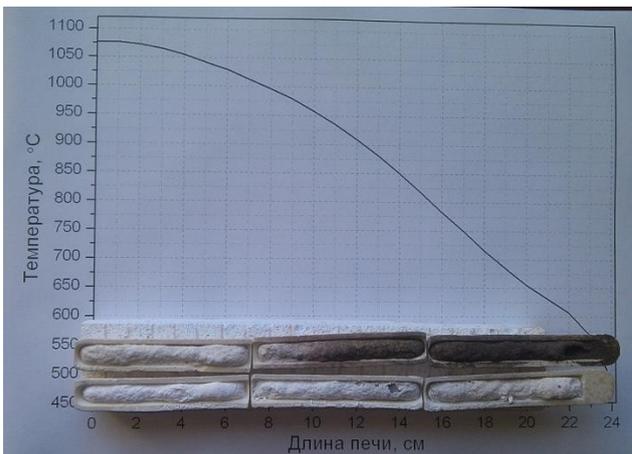


Рисунок 68 – Фотографии спеченной шихты, обработанной в градиентной печи (сверху слева), в варочной печи для небольшого объема шихты (сверху справа), в варочной печи для необходимого объема шихты (внизу).



Для нахождения необходимой длительности бурления расплава аргоном была выполнена серия варок в платиновом тигле объемом 300 мл. Оказалось, что бурление расплава продолжительностью не менее одного часа дает приемлемую однородность отливки стекла. При бурлении расплава аргоном использовали максимально возможный расход газа (30 дм<sup>3</sup>/час), ограниченный риском потери расплава вследствие его разбрызгивания.

В целях уменьшения потерь шихты при проведении сыпок был разработан режим ее предварительного спекания. Для определения области температур, где возможно спекание шихты, была проведена ее термообработка в градиентной печи (рисунок 68). Согласно результатам обработки шихта спекается уже при 500°С. Однако при переходе к большим объемам шихты, используемых для варки в 300 мл Pt тигле, этой температуры оказалось недостаточно. Лишь повышение температуры до 900°С позволило получить плотный спек (рисунок 68). При этой температуре, согласно исследованным процессам в шихте в последнем уже присутствуют бораты алюминия и РЗЭ, которые необходимы для формирования хантитоподобной фазы.

Финальный режим варки стекла представлен на рисунке 69. Во время первого этапа варки (0-1) в шихте происходит разложение  $\text{H}_3\text{BO}_3$  и  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , а также образование боратов алюминия и РЗЭ, при этом скорость нагрева лимитируется технологическими параметрами используемых стержней. На втором этапе (1-2) скорость нагрева снижена для возможно наиболее полного протекания реакции образования хантитоподобной фазы. Очередное снижение скорости нагрева после проведения сыпок (3-4) было необходимо для наиболее полного развара добавляемых порций спеченной шихты и получения в тигле только расплава к моменту достижения максимальной температуры варки. Выдержка при максимальной

температуре (4-5) составляла полтора часа, из которых расплав бурлили в течение одного часа. Снижение температуры перед выработкой (5-6) производилось для уменьшения вероятности протекания фазового разделения в объеме стекла при выработке.

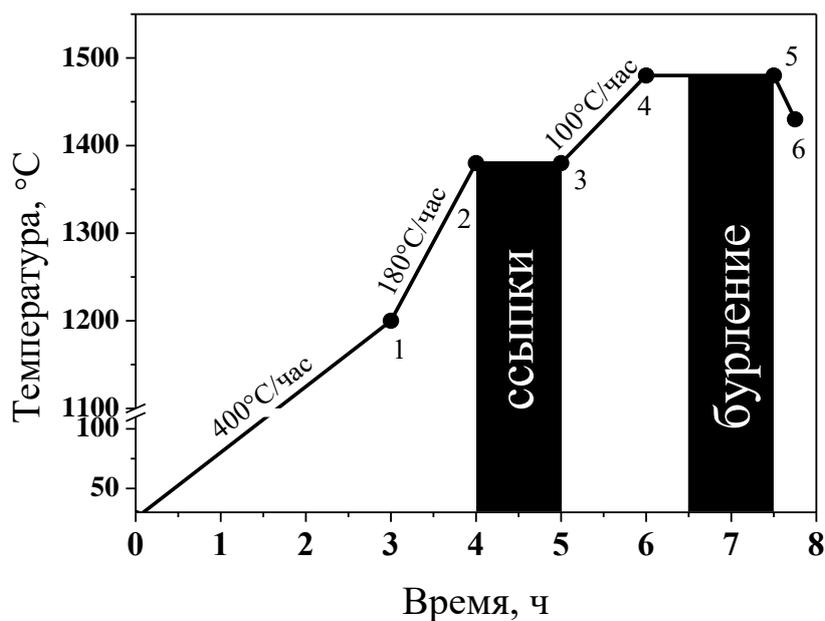


Рисунок 69 – Разработанный режим варки стекла состава (мол. %)  $1\text{Ce}_2\text{O}_3\text{-}6\text{Tb}_2\text{O}_3\text{-}3\text{Y}_2\text{O}_3\text{-}30\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}60\text{B}_2\text{O}_3$  и  $1\%\text{Sb}_2\text{O}_3$  сверх 100% в тигле объемом  $300\text{ см}^3$ .

Полученное оптически однородное стекло, также как и стекло лабораторной варки, люминесцирует в зелено-желтой области спектра. Отливка стекла массой 550 г имела следующие характеристики: показатель преломления  $n_e=1,609$ , двулучепреломление  $\delta_T=3,5\text{ нм/см}$ , бессвильность 100%, пузырность: класс А (3 шт/кг), категория 1а (размер пузыря не более 0,05 мм), ТКЛР  $60 \cdot 10^{-7}\text{ К}^{-1}$ .

Возможность введения в данную матрицу больших количеств РЗЭ без выраженной сегрегации делает ее перспективной для различных применений. Электрон-фононное взаимодействие электронных уровней активатора с уровнями колебаний связей О-Н и О-атом стеклообразователя является одним из основных каналов тушения люминесценции РЗЭ в

стеклах. Частота основного валентного колебания ОН-групп составляет  $\sim 3555 \text{ см}^{-1}$  ( $\sim 2800 \text{ нм}$ ), что значительно выше колебательных частот для структурных элементов основы стекла. Благодаря меньшему порядку процесса многофононной релаксации ОН-осцилляторы, несмотря на относительно невысокую их концентрацию в стекле, могут конкурировать с колебаниями сетки стекла как тушители люминесценции многих редкоземельных ионов. Содержание ОН-групп в расплаве в значительной степени зависит от температуры и длительности варки [104], а также применения дополнительных операций, например, барботирование расплава осушенными газами. Обезвоживание иттрий-алюмоборатных стекол проводили пропуском осушенного кислорода через расплав и подбором температурно-временных условий варки стекла. При барботировании кислород подавали в расплав через платиновую трубку, выходное отверстие которой располагалось на расстоянии 15-20 мм от дна тигля.

Повышение температуры выше  $1480^\circ\text{C}$  представлялось нецелесообразным в виду роста потерь наиболее летучих компонентов расплава и сокращения срока службы платинового тигля. Поэтому для выяснения влияния режима получения стекол на содержание ОН-групп в первую очередь варьировали длительность барботирования кислородом от одного часа до шести часов при выбранной ранее температуре варки. Увеличение времени барботирования до пяти часов позволяет уменьшить содержание ОН-групп примерно в два раза по сравнению с первоначальным их содержанием (рисунок 70).

Достигнутый уровень содержания остаточной воды и возможность дальнейшего его снижения за счет, например, использования фторидов позволит активировать эти стекла другими ионами РЗЭ ( $\text{Yb}^{3+}$  и  $\text{Nd}^{3+}$ ), на эффективность люминесценции которых в значительной степени влияет наличие в стекле ОН-групп. Так, нами впервые получена лазерная генерация в обезвоженном стекле состава  $2\text{Yb}_2\text{O}_3\text{-}8\text{Y}_2\text{O}_3\text{-}30\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}60\text{B}_2\text{O}_3$ . Полученные

обезвоженные иттрий-алюмоборатные стекла, активированные  $\text{Yb}^{3+}$  (рисунок 71), используются в практике работы лаборатории фотофизики активированных материалов в Институте физики им. Б.И. Степанова НАН Беларуси для разработки на их основе активных элементов лазеров.

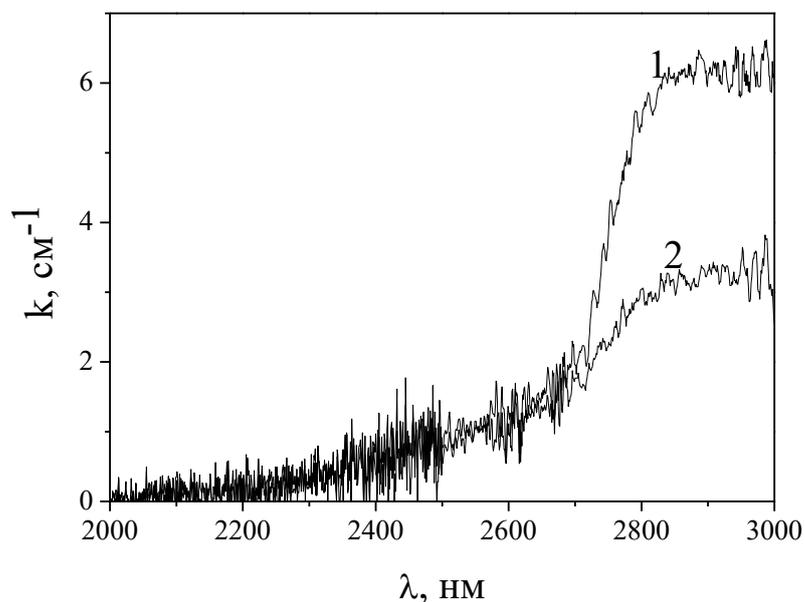


Рисунок 70 – Спектры поглощения стекла состава  $10\text{Y}_2\text{O}_3\text{-}30\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}60\text{B}_2\text{O}_3$  (мол. %): без бурления (1) и с бурлением осушенным кислородом (2).

Введение небольшого количества  $\text{BaO}$  в состав стекла, значительно снизило его склонность к кристаллизации. По режиму варки, разработанному для монолитного стекла был получен штабик барий-содержащего стекла, пригодный для последующей вытяжки из него стекловолокна (рисунок 72).



Рисунок 71 – Фотография отливки стекла, полученного с применением операции бурления расплава кислородом.



Рисунок 72 – Штабик стекла размером 80x20x15 мм для вытяжки волокна.

Данные стекла обеспечивают незначительную сегрегацию редкоземельного активатора, устойчивы к кристаллизации и характеризуются отсутствием свилей и пузырей, что позволяет в перспективе использовать их в качестве активных элементов (в том числе и оптоволокон) для световых преобразователей, функционирующих в видимой части спектра.

#### 4. 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  $\text{Tb}^{3+}$  в иттрий-алюмооборатных стеклах, соактивированных  $\text{Ce}^{3+}$  и  $\text{Tb}^{3+}$  и активированных только  $\text{Tb}^{3+}$ . 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  $\text{Ce}^{3+}$ , как показано, практически не отражается на характере связей между ионами активатора  $\text{Tb}^{3+}$  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  $\text{Tb}^{3+}$  не превышает 20%.
5. Показано, что соактивированные  $\text{Ce}^{3+}$  и  $\text{Tb}^{3+}$  иттрий-алюмооборатные стекла благодаря возможности полного поглощения излучения с  $\lambda \leq 315 \text{ нм}$  в слое

толщиной  $\approx 100$  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 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  $1500^\circ C$  и с бурлением расплава аргоном в платиновых тиглях объемом 0,3 л для получения образцов оптического качества.

**Список литературы**

1. Caldiño U., M. Bettinelli, Ferrari M., Pasquini E., Pelli S., Speghini A., Righini G.C. Rare earth doped glasses for displays and light generation // *Advances in Science and Technology*. 2014. V. 90. P. 174-178.
2. Ellis J. Glass and phosphor scintillators for x-ray imaging // *AIP Conf. Proc.* 1998. V. 450. P. 39-43.
3. Blasse G. Scintillator materials // *Chemistry of Materials*. 1994. V. 6. P. 1465-1475.
4. Wang Y., Zhu G., Xin Sh., Wang Q., Li Y., Wu Q., Wang Ch., Wang X., Ding X., Geng W. Recent development in rare earth doped phosphors for white light emitting diodes // *Journal of Rare Earths*. 2015. V. 33. N. 1. P. 1-12.
5. Auzel F., Goldner P. Towards rare-earth clustering control in doped glasses // *Optical Materials*. 2001. V. 16. P. 93-103.
6. Malashkevich G.E., Sigaev V.N., Golubev N.V., Mamadzhanova E.Kh., Sukhodola A.A., Paleari A., Sarkisov P.D., Shimko A.N. Spectroscopic properties of Sm-containing yttrium-aluminoborate glasses and analogous huntite-like polycrystals // *Materials Chemistry and Physics*. 2012. V. 137. P. 48-54.
7. 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. N. 4. С. 33-34.
8. Ballman A.A. A new series of synthetic borates isostructural with the carbonate mineral huntite // *The American Mineralogist*. 1962. V. 47 P. 1380-1383.
9. Weber M.J. Inorganic scintillators: today and tomorrow // *Journal of Luminescence*. 2002. V. 100. P. 35-45.
10. Горбачёв А.А., Коротаев В.В., Ярышев С.Н. Твердотельные матричные фотопреобразователи и камеры на их основе. - СПб.: НИУ ИТМО, 2013. - 98 с.

11. Алексеев Н.Е., Гапонцев В.П., Жаботинский М.Е., Кравченко В.Б., Рудницкий Ю. П. Лазерные фосфатные стекла // под ред. Жаботинского М.Е., М.: Наука, 1980. 352 с.
12. Пржевуский А.К., Никоноров Н.В. Конденсированные лазерные среды. Учебное пособие, курс лекций. СПб: СПбГУ ИТМО, 2009. 147 с.
13. Басиев Т.Т., Дорошенко М.Е., Осико В.В. Кооперативная безызлучательная кросс-релаксация в кристаллах твердых растворов  $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{F}_3$  // Письма в ЖЭТФ. 2000. Т. 71. Вып. 1. С. 14-19.
14. Писаренко В.Ф. Скандобораты редких земель – новые лазерные материалы // Соросовский образовательный журнал. 1996. N. 11. С. 111-116.
15. Кочубей И.В., Тумаев Е.Н. Ап-конверсия: классификация // Известия Кубанского государственного университета. Естественные Науки. 2012. N. 1. С. 42-44.
16. Carnall W.T., Fields P.R., Ranjak K. Spectral intensities of the trivalent lanthanides and actinides in solution. II.  $\text{Pm}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$ , and  $\text{Ho}^{3+}$  // The Journal of Chemical physics. 1968. V. 49. P. 4412-4423.
17. Carnall W.T., Fields P.R., Ranjak K. Electronic energy levels of the trivalent lanthanide aquo ions. I.  $\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Pm}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$ ,  $\text{Ho}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$ , and  $\text{Tm}^{3+}$  // The Journal of Chemical physics. 1968. V. 49. N. 10. P. 4424-4442.
18. Wybourne B.G. Spectroscopic Properties of Rare Earths // Interscience Publishers, New York, 1965. 236 p.
19. Hand Book on the Physics and Chemistry of Rare Earths. Edited by K.A. Gschneidner, Jr., L. Eyring. North-Holland Publishing Company. 2007 V. 37. pp. 549.
20. Асеев В.А. Спектрально-люминесцентные свойства высококонцентрированных иттербий-эрбиевых стекол и наноструктурированных стеклокерамик: дисс. ... канд. физ.-мат. наук, СПб., 2011. 195 с.

21. Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths. Edited by K.A. Gschneidner, Jr., L. Eyring. North-Holland Publishing Company. 1998. Vol. 25. pp. 164.
22. Judd B.R. Optical absorption intensities of rare-earth ions // Physical review. 1962. V. 127. P. 750-761.
23. Ofelt G.S. Intensities of crystal spectra of rare earth ions // Journal of Chemical Physics. 1962. V. 37. No. 3. P. 511-520.
24. Binnemans K., Cörrler-Walrand C. Are the Judd-Ofelt intensity parameters sensitive enough to reflect small compositional changes in lanthanide-doped glasses? // Journal of Physics: Condensed Matter. 1998. V. 10. P. L167-L170.
25. Amaranath G., Buddhudu S., Bryant F.J. Spectroscopic properties of Tb<sup>3+</sup>-doped fluoride glasses // Journal of Non-Crystalline Solids. 1990. V. 122. P.66-73.
26. Carnall W.T., Fields P.R., Ranjak K. Electronic energy levels of the trivalent lanthanide aquo ions. III. Tb<sup>3+</sup> // The Journal of Chemical physics. 1968. V. 49. N. 10. P. 4447-4449.
27. Арбузов В.И. Основы радиационного оптического материаловедения. Учебное пособие. СПб: СПбГУ ИТМО, 2008. 284 с.
28. Недзьведь О.В., Лещенко В.Г. Оптика глаза. Основы биофизики зрения: учеб.-метод. пособие. Минск: БГМУ, 2008. 35 с.
29. Долгов В.В., Ованесов Е.Н., Щетиникович К.А. Фотометрия в лабораторной практике. Москва, 2004. 142 с.
30. Варгин В.В., Карапетян Г.О. Люминесценция стекол, активированных редкоземельными элементами // Доклад на Всесоюзном симпозиуме по оптическим и спектральным свойствам стекла // Ленинград, 20-22.05.1965.
31. Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earth. Edited by K. A. Gschneidner, Jr., L. Eyring. North-Holland Publishing Company. 1978. V. 1. pp. 894.
32. Гринвуд Н.Н., Эрншо А. Химия элементов. В 2-х томах. М.: 2008, Т.2 – 666 с.

33. Карапетьянц М.Х., Дракин С.И. Общая и неорганическая химия. М.: Химия, 1981. 632 с.
34. Cotton S. Lanthanide and actinide chemistry. A Wiley Series of Advanced Textbooks. 2006. pp. 280.
35. Коцик И. Окрашивание стекла. М.: Стройиздат, 1983. 211 с.
36. DasMohapatra G.K. A spectroscopic study of cerium in lithium–alumino–borate glass // *Materials Letters*. 1998. V. 35. P. 120-125.
37. Chewpraditkul W., Shen Y., Chen D., Yu B., Prusa P., Nikl M., Beiterova A., Wanarak Ch. Luminescence and scintillation of Ce<sup>3+</sup>-doped high silica glass // *Optical Materials*. 2012. V. 34. P. 1762-1766.
38. Kebaili I., Dammak M. Theoretical analysis and intensity calculation for the f-d absorption spectrum of Ce<sup>3+</sup> in YAl<sub>3</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> crystal // *Journal of Theoretical and Applied Physics*. 2012. V. 6.21.
39. Malashkevich G.E., Poddenezhny E.N., Melnichenko I.M., Boiko A.A. Optical centers of cerium in silica glasses obtained by the sol-gel process // *Journal of Non-Crystalline Solids*. 1995. V.188. P.107-117.
40. Wang Ch., Peng M., Yang L., Hu X., Da N., Chen D., Zhu C., Qiu J. Upconversion luminescence of Ce<sup>3+</sup> doped BK7 glass by Femtosecond laser irradiation // *Journal of rare earths*. 2006. V. 24. P. 754-756.
41. Zhao Y.G., Shi D.M., Wang X.F., Liu J. Role of B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> substitution by SiO<sub>2</sub> on luminescence properties of Tb<sup>3+</sup>-doped SiO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Na<sub>2</sub>O-BaO glass // *Physics Procedia*. 2013. V. 48. P. 165-171.
42. Iniguez A.P., Tapia-Takaki J.D., Duarte-Zamorano R.P., Duarte-Moller J.A., Alvarez E.R. Luminescent and thermo-optical properties of germanate glasses // *Optical Materials*. 2008. V. 30. P. 1796-1799.
43. Krol D.M., van Staple R.P, Haanstra J.H., Popma T.J.A., Thomas G.E., Vink A.T. Luminescence and absorption of Tb<sup>3+</sup> in MO Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Tb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> glasses // *Journal of luminescence*. 1987. V. 37. P. 293-302.

44. Baccaro S., Cecilia A., Chen G., Dub Y., Montecchi M., Wang H., Wang S. Effects of irradiation on transmittance of cerium doped germanate glasses in the ultraviolet and visible regions // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*. 2002. V. 191. P. 352-355.
45. Couwenberg I., Binnemans K., De Leebeeck H., Görller-Warland C. Spectroscopic properties of the trivalent terbium ion in the huntite matrix  $TbAl_3(BO_3)_4$  // *Journal of alloys and compounds*. 1998. V. 274. P. 57-163.
46. Карапетян Г.О., Лунтер С.Г. Люминесценция стекол, активированных тербием // *Журнал прикладной спектроскопии*. 1966. Т. V. Вып. 3. С. 310-315.
47. Ren Zh., Tao Ch., Yang H. Synthesis and luminescent characterization of  $YAl_3(BO_3)_4:Tb^{3+}$  phosphors // *Journal of Material Science*. 2008. V. 19. P. 319-321.
48. Gu M., Jin X.J., Huang Sh.-M., Liu X.-L., Liu B., Ni Ch. The effects of  $GeO_2$  adulterant on the luminescence properties of Tb-doped silicate glasses // *Optical Materials*. 2010. V. 32. P. 1022-1027.
49. Hongping M.A., Zhu B.W., Zou F. Three-photon-excited fluorescence of  $Tb^{3+}$ -doped  $CaO-Al_2O_3-SiO_2$  glass by femtosecond laser irradiation // *Journal of rare earths*. 2008. V. 26. N. 6. P. 928-931.
50. Reisfeld R., Hormadaly J. Quantum yield of  $Ce^{3+}$  and energy transfer between  $Ce^{3+}$  and  $Tb^{3+}$  in borax glasses // *Journal of Solid State Chemistry*. 1975. V.13. N. 13. P. 283-287.
51. Blanzat B., Denis J.P., Reisfeld R. Energy transfer between  $Ce^{3+}$  and  $Tb^{3+}$  in rare earth pentaphosphates // *Chemical Physics Letters*. 1977. V. 51. P. 403-405.
52. Boehm L., Reisfeld R., Blanzat B. Temperature dependence of efficiency of energy transfer between  $Ce^{3+} \rightarrow Tm^{3+}$  and  $Ce^{3+} \rightarrow Tb^{3+}$  in phosphate glass // *Chemical Physics Letters*. 1977. V. 45. P. 441-444.
53. Chaofeng Zh., Yunxia Y., Xiaoluan L., Shuanglong Y., Guorong Ch. Rare earth ions doped full-color luminescence glasses for white LED // *Journal of Luminescence*. 2007. V. 126. P. 707-710.

54. Zua C.K., Chena J., Zhaoa H.F., Hana B., Liua Y.H., Wang Y.H. Effect of cerium on luminescence and irradiation resistance of Tb<sup>3+</sup> doped silicate glasses // Journal of Alloys and Compounds. 2009. V. 479. P. 294-298.
55. Chonggeng M.A., Jiang Sh., Zhou X. Energy transfer from Ce<sup>3+</sup> to Tb<sup>3+</sup> and Eu<sup>3+</sup> in zinc phosphate glasses // Journal of Rare Earths. 2010. V. 28. N. 1. P. 40-42.
56. Jiajia Zh., Yu T., Song Y., Yixi Zh., Jianrong Q. Enhanced downconversion luminescence by co-doping Ce<sup>3+</sup> in Tb<sup>3+</sup>-Yb<sup>3+</sup> doped borate glasses // Chemical Physics Letters. 2010. V. 486. P. 116-118.
57. Caldico U., Speghini A., Blvarez E., Berneschi S., Bettinelli M., Brenci M., Righini G.C. Spectroscopic characterization and optical waveguide fabrication in Ce<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup> and Ce<sup>3+</sup>/Tb<sup>3+</sup> doped zinc-sodium-aluminosilicate glasses // Optical Materials. 2011. V. 33. P. 1892-1897.
58. Yanping Ch., Deli L., Lizhu L., Xiaoying W., Tao T., Wenhua L. Luminescence of Ce<sup>3+</sup>/Tb<sup>3+</sup> ions in lithium-magnesium aluminosilicate glasses // Journal of Non-Crystalline Solids. 2014. V. 386. P. 124-128.
59. Hoshina T., Kuboniwa Sh. 4f-5d transitions of Tb<sup>3+</sup> and Ce<sup>3+</sup> in MPO<sub>4</sub> (M=Sc, Y and Lu) // Journal of the physical Society of Japan. 1971. V. 31. N. 3. P. 828-840.
60. Li Zh., Wu P., Jiang X., Zhang Zh., Xu Sh. The synthesis of rare earth borate glasses and their luminescence properties // Journal of luminescence. 1988. P. 135-136.
61. Sun X., Gu M., Zhang M., Huang Sh. Influence of CeO<sub>2</sub> on scintillating properties of Tb<sup>3+</sup>-doped silicate glasses // Journal of Rare Earths. 2010. V. 28. N. 3. P. 340-344.
62. Lian S.X., Ren M., Lin J.H. On the afterglow of the cerium doped silicate glasses // Journal of Materials Science Letters. 2000. V. 19(18). P. 1603-1605.
63. Zu C.K., Chen J., Zhao H.F., Han B., Zhao Y.H., Wang Y.H. Effect of cerium on luminescence and irradiation resistance of Tb<sup>3+</sup> doped silicate glasses // Journal of Alloys and Compounds. 2009. V. 479(1-2). P. 294-298.

64. Sun X.-Y., Jiang D.-G., Wang W.-F., Cao Ch.-Y., Li Y.-N., Zhen G.-T., Wang H., Yang X.-X., Chen H.-H., Zhang Zh.-J., Zhao J.-T. Luminescence properties of  $B_2O_3$ - $GeO_2$ - $Gd_2O_3$  scintillating glass doped with rare-earth and transition-metal ions // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A*. 2013. V. 716. P. 90-95.
65. Wang J., Brocklesby W.S., Lincoln J.R., Townsend J.E., and Payne D.N. Local Structure of Rare-Earth Ions in Glasses: The Crystal-Chemistry Approach // *Journal of Non-Crystalline Solids*. 1993. V. 163. P. 261-267.
66. Zu C., et al., Luminescent properties and application of  $Tb^{3+}$  doped silicate glasses with industrial scales // *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2011. V. 357. P. 2435-2439.
67. Демкина Л.И. Физико-химические основы производства оптического стекла. Ленинград: Химия, 1976. 456 с.
68. Гулюян Ю.А. Технология стекла и стеклоизделий: учебник для средних специальных учебных заведений, систем профессионально-технического и производственного обучения. Владимир: Транзит-ИКС. 2003. 480 с.
69. Гринвуд Н.Н., Эрншо А. Химия элементов. В 2-х томах. М.: 2008, Т.1. 601 с.
70. Павлушкин Н.М. Основы технологии ситаллов: учебное пособие для вузов – 2-е изд., перераб. и доп. М.: Стройиздат, 1979. 360 с.
71. Клыкова А.М., Сидорова А.И., Шахвердова Т.А. // Люминесцентные свойства силикатных стекол с ионами церия и сурьмы // *Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики (Scientific and Technical Journal of Information Technologies, Mechanics and Optics)*. 2014. N. 3(91). С. 76-80.
72. Yang S.-L., Cheng W.-D., Zhang H., Lin Ch.- Sh., Zhanga W.-L., Hea Zh.-Zh.  $KZn_4SbO_7$  and  $KZn_4Sb_3O_{12}$ : syntheses, structures and photophysics of  $Sb^{5+}$  control materials // *The Royal Society of Chemistry*. 2010. V. 39. P. 9547-9553.

73. Sandeep N., Sudarsan V., Vatsa R.K. Improved luminescence from  $\text{Y}_2\text{Sn}_2\text{O}_7:\text{Tb}^{3+}$  nanoparticles co-doped with  $\text{Sb}^{3+}$  ions // *Optical Materials*. 2011. V. 33. P. 558-562.
74. Shelby J.E. Rare earths as major components in oxide glasses // *Key Engineering Materials*. 1994. V.94-95. P. 1-42.
75. Леонюк Н.И. Кристаллические бораты — оптические материалы нового поколения // *Природа*. 2007. N. 12. С. 53-60.
76. Ballman A.A yttrium and rare earths borates // *Us patent 3057677.9.10.1962*
77. Леонюк Н.И., Леонюк Л.И. Кристаллохимия безводных боратов. Москва: МГУ, 1983. 215 с.
78. Belokoneva E.I., Azizov A.V., Lenyuk N.I., Simonov M.A., Belov N.V. Crystal Structure of  $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$  // *Journal of Structural Chemistry*. 1981. V. 22. P. 476-477.
79. Belokoneva E.I., Simonov N.A., Pashkova A.V., Timchenko T.I., Belov N.V. Crystal-structure of high-temperature monoclonal modification of Nd,Al-borate,  $\text{NdAl}_3(\text{BO}_3)_4$  // *Dokl. Akad. Nauk SSSR*. 1980. V. 25. P. 854-858.
80. Dominiak-Dzik G., Ryba-Romanowski W., Lisiecki R., Foldvári I., Beregi E.  $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4:\text{Yb}\&\text{Tm}$  a nonlinear crystal: up- and down-conversion phenomena and excited state relaxations // *Optical Materials*. 2009. V. 31. P. 989-994.
81. Кузьмичева Г.М. Структурная обусловленность свойств. Часть IV. Кристаллохимия материалов нелинейной оптики, кристаллохимия пьезоэлектриков, кристаллохимия ювелирных кристаллов: учебное пособие. М.: МИТХТ, 2004. 83 с.
82. Cavalli E., Angiuli F., Kebaïli I., Dammak M., Boutinaud P., Bettinelli M. Luminescence dynamics of  $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4:\text{Sm}^{3+}$  crystals // *Journal of Luminescence*. 2013. V. 143. P. 562-565.
83. de Andres A., Agullo-Rueda F., Taboada S., Cascales C., Campa J., Ruiz-Valero C., Rasines I. Raman active phonons of  $\text{RFe}_3(\text{BO}_3)_4$ , R = La or Nd, single crystals // *Journal of Alloys and Compounds*. 1997. V. 250. P. 394-397.

84. Borovikova E.Yu., Dobretsova E.A., Boldyrev K.N., Kurazhkovskaya V.S., Maltseva V.V., Leonyuk N.I. Vibrational spectra and factor group analysis of rare-earth chromium borates,  $\text{RCr}_3(\text{BO}_3)_4$ , with  $\text{R} = \text{La-Ho}$  // *Vibrational Spectroscopy*. 2013. V. 68. P. 82-90.
85. Deters H., Andrea S.S. de C., Cristiane N.S., Hellmut E. Glass-to-vitroceramic transition in the yttrium aluminoborate system structural studies by solid state NMR // *Journal Physical Chemistry C*. 2010. V. 114. P. 14678-14626.
86. Levin E.M., Robbins C.R., Waring J.L. Immiscibility and the system of lanthanum oxide - boric oxide // *Journal of The American Ceramic Society*. 1961. V. 44. P. 87-91.
87. Levin, E.M. *Phys. Chem. Glasses*, 1966, 7, 90.
88. Chakraborty I.N., Shelby J.E., Condrate R.A. Properties and structure of lanthanum borate glasses // *Journal of the American Ceramic Society*. 1984. V. 67. N. 12. P. 782-785.
89. Chakraborty I.N., Day D.E. Structure-properties relations in lanthanide borate glasses // *Journal of American Ceramic Society*. 1985. V. 68. P. 368-371.
90. Chakraborty I.N., Day D.E. Effect of  $\text{R}^{3+}$  ions on the structure and properties of lanthanum borate glasses // *Journal of American Ceramic Society*. 1985. V. 68. N. 12. P. 641-645.
91. Chakraborty I.N., Rutz H., Day D.E. Glass formation, properties and structure of  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$  glasses // *Journal of Non-Crystalline Solids*. 1986. V. 84. P. 86-92.
92. Rutz H.L., Day D.E., Spencer C.F. Properties of Yttria-Aluminoborate Glasses // *Journal of American Ceramic Society*. 1990. V. 73. P. 1788-1790.
93. Henomo N., Rocherulle J., Le Floch M., Bureau B., Berard- Rocherulle P. Synthesis, characterization and devitrification behavior of an yttrium containing boroaluminate glass // *Journal of material science*. 2006. V. 41. P. 445-453.

94. Madarász J., Beregi E., Sztatisz J., Földvári I., Pokol G. Combined DTA and XRD study of sintering steps towards  $YAl_3(BO_3)_4$  // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2001. V. 64. P. 1059-1065.
95. Sweeney M. Thermochemical studies of group IIIB borates and mixed borates // *Thermochimica Acta*. 1975. V. 11. P. 397-407.
96. Knackle O., Kubaschewski O., Hesselmann K. *Thermochemical Properties of Inorganic Substances*, 2<sup>nd</sup> ed. Springer, 1991. (89)
97. *Phase Diagrams for Ceramists*, The American Ceramic Society, Columbus, Ohio, 1969-1983. (89)
98. Beregi E., Watterich A., Kovács L., Madarász J. Solid-state reactions in  $Y_2O_3:3Al_2O_3:4B_2O_3$  system studied by FTIR spectroscopy and X-ray diffraction // *Vibrational Spectroscopy* 2000. V. 22. P. 169-173.
99. Kityk I., Brik M., Jaroszewicz L., Wojciechowski A., Majchrowski A. Spectroscopy of  $YAl_3(BO_3)_4:Cr^{3+}$  crystals following first principles and crystal field calculations // *Philosophical Magazine & Philosophical Magazine Letters*. 2010. V. 90. N. 34. P. 4569-4578.
100. Мамаджанова Е.Х., Голубев Н.В., Сигаев В.Н., Малашкевич Г.Е., Шимко А.Н., Прусова И.В., Сергеев И.И. Кристаллизация и люминесцентные свойства стекол системы  $(Sm_xY_{1-x})_2O_3-Al_2O_3-B_2O_3$  // *Стекло и керамика*. 2012. N. 11. С. 14-19.
101. Jung S.T., Yoon J.T., Chung S.J. Phase transitions of neodymium yttrium aluminum borate with composition // *Materials Research Bulletin*. 1996. V. 31. N. 8. P. 1021-1027.
102. Marotta A., Buri A., Branda F. Surface and bulk crystallization in nonisothermal devitrification of glasses // *Thermochimica Acta*. 1980. V. 40. P. 397-403.
103. Marotta A., Buri A., Branda F. Heterogeneous bulk nucleation and Differential Thermal Analysis // *Journal of Material Science*. 1981. V. 16. P. 341-344.

104. McGinnis P.B., Shelby J.E. Diffusion of water in float glass melts // *Journal of Non-Crystalline Solids*. 1994. V. 177. P. 381-388.

## ПРИЛОЖЕНИЕ



УТВЕРЖДАЮ  
Зам. директора Института физики  
им. Б.И. Степанова НАН Беларуси  
д-р ф.-м. н. В.В. Машко  
"26" июня 2013 г.

## АКТ

## испытания и использования образцов активированного стекла

Настоящий Акт составлен в том, что представители РХТУ им. Д.И. Менделеева ст. научный сотрудник Н.В. Голубев и лаборант М.З. Зиятдинова 17 апреля 2013 года передали в Институт физики имени Б.И. Степанова НАН Беларуси серию лабораторных образцов стекол состава (мол.%)  $10(\text{Ln}_x\text{Y}_{1-x})_2\text{O}_3-30\text{Al}_2\text{O}_3-60\text{B}_2\text{O}_3-y\text{Sb}_2\text{O}_3$  ( $\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Tb}$ ) в виде полированных пластин диаметром 15 мм и толщиной 0,5 мм.

В результате исследований, проведенных в период с 22 апреля по 17 июня 2013 г. в Институте физики имени Б.И. Степанова НАН Беларуси установлено, что переданные образцы стекол обладают следующими свойствами:

- концентрация ионов  $\text{Tb}^{3+}$  (ион·см<sup>-3</sup>):  $3,5 \times 10^{20} - 3,3 \times 10^{21}$ ;
- длина волны, соответствующая максимуму полос люминесценции  $\text{Tb}^{3+}$  (нм):  $\approx 544,8$ ;
- эффективная полуширина полосы люминесценции  $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$  ионов  $\text{Tb}^{3+}$  (нм):  $\approx 11$ ;
- квантовый выход сенсibilизированной люминесценции  $\text{Tb}^{3+}$ , измеренный относительным методом: 70–90 %;
- кинетика распада метастабильного состояния  $^5D_4$  ионов  $\text{Tb}^{3+}$  близка к одноэкспоненциальной с постоянной  $\tau \approx 2,7$  мс;
- линейный коэффициент поглощения  $k = 160-200 \text{ см}^{-1}$  при  $\lambda = 330 \text{ нм}$ .

Полученные результаты свидетельствуют о том, что исследованные стекла, благодаря возможности полного поглощения радиации с  $\lambda \leq 310 \text{ нм}$  в слое толщиной ~100 мкм и менее, эффективной сенсibilизированной люминесценции ионов  $\text{Tb}^{3+}$  и высокой фотостойкости, пригодны для использования в качестве визуализаторов УФ изображений.

Переданные лабораторные образцы используются в лаборатории фотофизики активированных материалов (ЛФАМ) Института физики имени Б.И. Степанова НАН Беларуси для разработки активной среды светового трансформатора из ультрафиолетовой в желто-зеленую область спектра.

Зам. зав. ЛФАМ, к. х. н.

 Т.А. Павич

Зам. зав. Отдела аналитических и спектральных измерений, к. ф.-м. н.

 П.П. Першукевич

В. н. с., к. ф.-м. н.

 А.А. Суходола