

02

## Спектрально-люминесцентные свойства стекол системы (Y<sub>1-x</sub>Yb<sub>x</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub> + Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Na<sub>2</sub>O

© Г.Е. Малашкевич<sup>1</sup>, В.В. Ковгар<sup>1</sup>, А.А. Романенко<sup>1</sup>, И.И. Азарко<sup>2</sup>, В.Н. Сигаев<sup>3</sup>, Н.В. Голубев<sup>3</sup>,  
М.З. Зиятдинова<sup>3</sup>, Е.С. Игнатъева<sup>3</sup>, С.А. Бахрамов<sup>4</sup>

<sup>1</sup> Институт физики им. Б.И. Степанова НАН Беларуси,  
220072 Минск, Республика Беларусь

<sup>2</sup> Белорусский государственный университет,  
220050 Минск, Республика Беларусь

<sup>3</sup> Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,  
125047 Москва, Россия

<sup>4</sup> Институт ионно-плазменных и лазерных технологий им. У.А. Арифова АН Республики Узбекистан,  
100125 Ташкент, Узбекистан

e-mail: g.malashkevich@ifanbel.bas-net.by

Поступила в редакцию 03.08.2021 г.

В окончательной редакции 03.08.2021 г.

Принята к публикации 17.08.2021 г.

Синтезированы плавные иттрий-алюмооборатные стекла, легированные иттербием, кремнием, хромом и натрием. С помощью спектрально-люминесцентного и ЭПР исследований выяснено влияние матрицы на „спектроскопическое поведение“ ионов хрома и эффективность сенсibilизации ими люминесценции Yb<sup>3+</sup>. Установлено, что (1) хром в бесщелочных стёклах реализуется преимущественно в степени окисления Cr(III) с заметной примесью Cr(IV) и Cr(V), (2) частичное замещение Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> либо V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на SiO<sub>2</sub>, а также Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в различной степени отражается на относительной концентрации оптических центров ионов хрома, (3) при введении щёлочи формируются центры Cr(VI) за счёт окисления ионов хрома с более низким зарядом и в первую очередь четырёхкоординированных Cr<sup>4+</sup> и Cr<sup>5+</sup>, (4) основной вклад в сенсibilизацию люминесценции ионов Yb<sup>3+</sup> вносят ионы Cr<sup>3+</sup>, а ионы Cr<sup>4+</sup> и в меньшей степени Cr<sup>5+</sup> играют роль тушителей люминесценции и внутреннего фильтра. Обнаружена сенсibilизация люминесценции Yb<sup>3+</sup> через полосу переноса заряда в Cr(VI). В щелочном стекле, легированном Cr и Yb, при возбуждении через сенсibilизатор реализован квантовый выход люминесценции, составляющий 32%, и рассмотрены условия его повышения. Показано, что температурное тушение люминесценции Cr–Yb-содержащих стекол существенно меньше, чем Cr-содержащих.

**Ключевые слова:** ЭПР-спектры, ионы хрома и иттербия, квантовый выход люминесценции, сенсibilизация и тушение люминесценции.

DOI: 10.21883/OS.2022.01.51908.28-21

### Введение

Стёкла, соактивированные ионами Cr<sup>3+</sup> и Ln<sup>3+</sup>, начали интенсивно исследоваться с начала 80-х годов прошлого века, когда было предложено использовать их в качестве люминесцентных концентраторов солнечного излучения [1] и обнаружено существенное повышение эффективности генерации накачиваемых лампами эрбиевых лазеров на Yb–Er-содержащих стёклах при дополнительной соактивации ионами Cr<sup>3+</sup> [2–4]. Хотя с появлением полупроводниковых источников селективной накачки интерес к использованию последних для сенсibilизации люминесценции „лазерных“ ионов радикально упал, интенсивность исследований Cr- и Cr–Ln-содержащих оптических материалов практически не снизилась. Причина такой ситуации нам видится в высоком „спектроскопическом потенциале“ ионов хрома, обусловленном возможностью существенного влияния состава, структуры и условий синтеза матрицы на

зарядовое состояние этих ионов и их спектры [5–10], в стремлении получения на них перестраиваемой генерации, а также перспективном для лазеров с солнечной накачкой [11] и указанных выше люминесцентных концентраторов сочетании широких полос поглощения в УФ и видимой областях спектра и люминесценции в красной и ближней ИК. Особый интерес, по нашему мнению, представляет исследование природы оптических центров хрома и процессов сенсibilизации ими люминесценции ионов Ln<sup>3+</sup> в иттрий-алюмооборатных стёклах с составом вблизи стехиометрии хантита, обеспечивающих минимальное расстояние между редкоземельными ионами ≈ 6.7 Å [12], что способствует пониженному концентрационному тушению их люминесценции и радикальному ослаблению кооперативных взаимодействий. В частности, недавно [13] было установлено, что квантовый выход люминесценции ионов Yb<sup>3+</sup> в таких стёклах, не подвергнутых принудительной дегидратации, составляет ≈ 80% при концентрации Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, равной 0.5 mol%, и

снижается до  $\approx 60\%$  при увеличении последней до 2 mol%. Учитывая возможность стабилизации ионов хрома в кварцевых стёклах в состоянии  $\text{Cr}^{5+}$ , проявляющем достаточно интенсивную широкополосную люминесценцию в красной области спектра [9,10,14,15], в настоящей работе была поставлена задача исследовать влияние дополнительного введения кремнезёма и щелочных оксидов на спектрально-люминесцентные свойства хантитоподобных стекол, соактивированных ионами хрома и иттербия.

## Эксперимент

Исследуемые стекла синтезировались путём плавления шихты в лабораторной печи сопротивления с SiC нагревателями в платиновом тигле при  $T \approx 1480^\circ\text{C}$  на воздухе в течение 60 min. В качестве исходных компонентов использовали  $\text{Y}_2\text{O}_3$  (осч),  $\text{Al}(\text{OH})_3$  (чда),  $\text{H}_3\text{BO}_3$ ,  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  (осч), аморфный  $\text{SiO}_2$  (осч),  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (хч),  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (хч). Плотность синтезированных стекол ( $\rho$ ) определялась методом гидростатического взвешивания, показатель преломления ( $n$ ) измерялся на рефрактометре Аббе NAR-3T при  $\lambda = 589.3 \text{ nm}$ , а относительная концентрация примесных  $\text{OH}^-$ -групп оценивалась по пиковой величине коэффициента поглощения в области основного колебания связи O–H ( $k_{\text{OH}}$ ), которая определялась по методике [13]. Данные параметры и составы (по шихте) синтезированных стёкол сведены в табл. 1.

Исследование электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) проводилось на спектрометре E-112 (Varian, USA), работающем в X-диапазоне при комнатной температуре. Концентрация парамагнитных центров определялась методом сравнения с эталоном, в качестве которого использовался аттестованный образец угольного порошка с определенной концентрацией центров,  $g$ -фактор определялся по известным значениям  $g$ -факторов эталонных линий в спектре ЭПР ионов  $\text{Mn}^{2+}$  в порошке MgO и прямыми измерениями частоты СВЧ излучения и величины напряженности магнитного поля в условиях резонанса.

Спектры светоослабления (ССО) синтезированных стекол записывались на спектрофотометре Cary-500 (Varian, USA-Australia), а спектры люминесценции (СЛ) и возбуждения люминесценции (СВЛ) — на спектрофлуориметре Fluorolog-3 (HORIBA Scientific, USA). В качестве детектора в измерениях СВЛ в УФ и видимой области спектра использовался Пельтье-охлаждаемый ФЭУ PPD-850 (HORIBA Scientific), в ближней ИК области спектра — охлаждаемый жидким азотом ФЭУ R5509-73 (Hamamatsu, Japan). Для регистрации СЛ в видимой области спектра и до 1050 nm использовалась Пельтье-охлаждаемая кремниевая ПЗС-матрица Sincerity (HORIBA Scientific). Полученные СЛ и СВЛ исправлялись с учетом спектральной чувствительности системы регистрации и распределения спектральной плотности возбуждающего излучения соответственно

и выражались в виде зависимости числа квантов на единичный интервал длин волн ( $dN/d\lambda$ ) от  $\lambda$ .

Квантовый выход люминесценции ( $\eta$ ) определялся по хорошо известной методике с помощью соотношения

$$\eta = \eta_{et} S_x A_{et} I_x n_x^2 / S_{et} A_x I_{et} n_{et}^2, \quad (1)$$

где  $S$  — площадь под СЛ;  $A$  — поглощение образца в %;  $I$  — „квантовая“ интенсивность возбуждающего света; индексы „ $x$ “ и „ $et$ “ относятся к испытываемому образцу и эталону соответственно. В качестве эталона использовалось паспортизированное неодимовое стекло ГЛС-2 с абсолютным квантовым выходом люминесценции 67% и показателем преломления 1.526 при  $\lambda = 589 \text{ nm}$ .

Для измерения кинетики затухания люминесценции в качестве источника возбуждения использовался импульсный светодиод SpectralLED-390 (HORIBA Scientific) с длиной волны излучения 389 nm и длительностью импульса по полуширине 50  $\mu\text{s}$ . Регистрация осуществлялась при  $\lambda_{\text{рег}} = 976 \text{ nm}$  с помощью ФЭУ R5509-73. Полученные кривые аппроксимировались двумя экспонентами в программе DAS6 (HORIBA Scientific):

$$F(t) = A + B_1 e^{-t/\tau_1} + B_2 e^{-t/\tau_2}, \quad (2)$$

где процентный вклад каждой из компонент (по интенсивности) рассчитывался как

$$B_i = B_i / (B_1 + B_2), \quad (3)$$

а среднее время жизни определялось по формуле

$$\langle \tau \rangle = B_1 \tau_1 + B_2 \tau_2. \quad (4)$$

Температурные измерения проводились с помощью термостатируемого кюветного держателя Luma 40S (Quantum Northwest, USA) в кварцевой кювете, заполненной дистиллированной водой. Временной интервал между измерениями обеспечивал выравнивание температуры последней и образца.

## Результаты

На рис. 1 приведены ЭПР-спектры стекла состава (mol%)  $9.5\text{Y}_2\text{O}_3 - 0.5\text{Yb}_2\text{O}_3 - 30\text{Al}_2\text{O}_3 - 60\text{B}_2\text{O}_3 + 5\text{Na}_2\text{O}$  (кривая 0) и образца 3. Здесь и ниже номера кривых соответствуют номерам образцов стекол в табл. 1. Видно, что Cr-содержащее стекло характеризуется относительно узкими сигналами при  $g \approx 1.97$  и 4.8 и широким при  $g \approx 5.33$ . Перечисленные сигналы наблюдаются в спектрах всех стекол, приведенных в табл. 1, различаясь главным образом относительными интенсивностями и спектральной шириной сигнала при  $g \approx 4.8$ . Экспериментальные значения  $g$ -фактора, ширины ( $\Delta H$ ) и относительной интенсивности ( $I$ ) сигналов, а также парциальной концентрации спинов ( $N_i$ ) для стекол с одинаковой концентрацией  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (0.2 mass%) сведены в табл. 2. Как видно из