

УДК 535.37

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ЛИТИЯ И СУРЬМЫ НА СПЕКТРАЛЬНЫЕ
СВОЙСТВА ЩЕЛОЧНОАЛЮМОБОРАТНЫХ СТЕКЛОКЕРАМИК,
АКТИВИРОВАННЫХ ХРОМОМ**

Кульпина Е.В. (Университет ИТМО)

Научный руководитель – к. ф.-м. н. Бабкина А.Н.
(Университет ИТМО)

Данная работа посвящена исследованию влияния содержания лития и сурьмы на люминесценцию ионов трехвалентного хрома в щелочноалюмоборатных стеклах и стеклокерамиках. Получены спектры оптической плотности и спектры люминесценции исследуемых материалов с различными концентрациями добавок. Также представлены зависимости времени жизни и квантового выхода люминесценции ионов хрома от содержания сурьмы и лития в составе стекла.

Введение. В настоящее время кристаллы, легированные ионами хрома, активно используются в качестве лазерных источников излучения в видимом и ближнем ИК диапазоне спектра. Но в связи с высокой стоимостью и сложной технологией производства, актуальной задачей сейчас является получение их аналогов, которыми могут являться стекла и стеклокерамики с добавками хрома. Стеклокерамики уникальны своим сочетанием достоинств кристаллов и стекол, а именно – несмотря на относительную простоту и скорость производства данные материалы обладают высоким квантовым выходом люминесценции и отсутствием неоднородного уширения спектральных линий. Известно, что трехвалентный хром обладает люминесценцией в области 680–750 нм, при этом в керамике Cr^{3+} демонстрирует исключительно высокую квантовую эффективность люминесценции по сравнению с таковой в стеклах того же состава. Использование именно ионов хрома обосновано высокими значениями квантового выхода и времени жизни люминесценции при условии нахождения хрома в высокосимметричном кристаллическом окружении. Чтобы удовлетворить данному условию необходимо правильно подобрать стеклообразователь и модификаторы при разработке материала.

Целью данной работы было разработать ряд щелочноалюмоборатных стекол и стеклокерамик с различной концентрацией лития и сурьмы и исследовать влияние данных модификаторов на спектрально-люминесцентные свойства ионов хрома.

Основная часть. В рамках данного исследования были синтезированы два ряда стекол калиево-алюмо-боратной системы следующих составов:

а) $x\text{Li}_2\text{O} - (25-x)\text{K}_2\text{O} - 25\text{Al}_2\text{O}_3 - 50\text{B}_2\text{O}_3$, где $x = 0, 2.5, 5, 7.5, 10, 12.5, 15, 17.5, 20$ мол. %.

б) $12,5\text{K}_2\text{O}-12,5\text{Li}_2\text{O}-25\text{Al}_2\text{O}_3-50\text{B}_2\text{O}_3$

Хром введен в виде оксида Cr_2O_3 в количестве 0.1 мол.%. Для улучшения условий образования нанокристаллов были использованы соединения фтора. Во втором ряде варьировалась от 0,5 до 0,005 мол.% концентрация сурьмы, игравшей роль восстановителя для ионов хрома. Полученные образцы подвергались двухстадийной термообработке при температуре 450°C в течение 10 часов и 600°C в течение 1 часа.

Для изучения влияния лития и сурьмы на спектральные и люминесцентные свойства ионов хрома в стеклокерамиках была проведена серия исследований. Для образцов из обоих синтезированных рядов были получены спектры оптической плотности и люминесценции, а также измерен квантовый выход и время жизни люминесценции Cr^{3+} . Спектры оптической плотности регистрировались на спектрофотометре в диапазоне длин волн 200 - 900 нм. Спектры люминесценции и квантовый выход были получены с помощью интегрирующей сферы. Время жизни люминесценции измерено с помощью лабораторной установки, состоящей из лазера YAG: Nd^{3+} , настроенного на генерацию второй гармоники (532 нм),

системы призмы и линзы, монохроматора, фотоприемника и подключенного к нему осциллографа.

Результаты исследований показали, что при увеличении содержания лития в составе исходного стекла возрастают время жизни и квантовый выход люминесценции ионов хрома, а также увеличивается интенсивность люминесценции. Это связано с тем, что в процессе термообработки в объеме стекла выделяется кристаллическая фаза состава $\text{LiAl}_7\text{B}_4\text{O}_{17}:\text{Cr}^{3+}$. Соответственно, при увеличении концентрации лития увеличивается сила кристаллического поля, действующего на ионы хрома, что и приводит к улучшению люминесцентных свойств материала.

Для всех образцов из ряда с различной концентрацией сурьмы в спектрах поглощения присутствует широкая полоса в районе 540 нм, характерная для ионов Cr^{3+} . В то же время при снижении концентрации сурьмы обнаруживается достаточно интенсивная полоса поглощения в области 360 нм, что свидетельствует о появлении ионов Cr^{6+} из-за недостаточного количества восстановителя. Изучение люминесцентных свойств составов данного ряда показало, что наибольшим временем жизни, квантовым выходом и интенсивностью люминесценции обладают составы, содержащие наибольшее количество сурьмы. Это позволяет сделать вывод, что наличие шестивалентных ионов хрома негативно влияет на люминесцентные свойства исследуемого материала.

Выводы. На основании проведенных исследований можно сделать вывод о том, что повышение концентрации лития и сурьмы в составе калиево-алюмо-боратного стекла с хромом ведет к улучшению люминесцентных характеристик материала. Литий оказывает непосредственное влияние на формирование кристаллического окружения, необходимого для высоких значений квантового выхода и времени жизни люминесценции ионов хрома. Увеличение концентрации сурьмы в составе стекла ведет к ускорению процесса восстановления ионов хрома до трехвалентного состояния, что обуславливает наличие в готовом материале большого числа интенсивно люминесцирующих ионов Cr^{3+} и отсутствию ионов Cr^{6+} , снижающих эффективность люминесценции. Исследуемые в настоящей работе материалы могут быть использованы в сфере разработки новых источников излучения на основе светодиодов, обладающих широким спектром излучения в красной и ближней ИК области (650–800 нм).