

УДК 535.372

ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ СУРЬМЫ НА ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА КАЛИЕВО-АЛЮМО-БОРАТНЫХ СТЕКОЛ, ЛЕГИРОВАННЫХ ИОНАМИ ХРОМА

Кульпина Е.В.¹, Зырянова К.С.¹

Научный руководитель – к. ф.-м. н. Бабкина А.Н.¹

¹Университет ИТМО

Работа посвящена изучению влияния взаимной концентрации ионов хрома с различными валентностями на спектральные и люминесцентные свойства наностеклокерамики, полученной при высокотемпературной термообработке исходного стекла, содержащего оксид хрома. Получены спектры оптической плотности и спектры люминесценции для образцов с различными концентрациями оксида сурьмы, играющего роль восстановителя. Также проведены концентрационные исследования интенсивности поглощения, времени жизни и квантового выхода люминесценции.

Введение. Одной из перспективных областей оптического материаловедения является разработка наностеклокерамик – материалов, в объеме аморфной матрицы которых распределены одна или несколько кристаллических фаз. Такие материалы одновременно обладают достоинствами как кристаллов (высокий квантовый выход люминесценции, отсутствие неоднородного уширения спектральных линий), так и стекол (простота и скорость производства, меньшие затраты на оборудование и материалы).

В настоящее время особенно активно изучаются кристаллические материалы, активированные ионами хрома. В зависимости от своего окружения ионы переходных металлов могут находиться в различных валентных состояниях и обладают различными оптическими свойствами, в частности, люминесценцией в видимом и ближнем инфракрасном диапазоне. Стеклокристаллические материалы, активированные ионами Cr^{4+} , имеют широкую полосу свечения в ближней инфракрасной области спектра, что позволяет использовать их в качестве активной среды для создания перестраиваемых лазеров в диапазоне 1.1–1.3 мкм. Аморфные материалы, активированные ионами Cr^{3+} , обладают интенсивной люминесценцией в красной области спектра. Ионы Cr^{6+} также обладают люминесценцией в области длин волн 600–800 нм, однако имеют дополнительную интенсивную полосу поглощения в ближнем УФ диапазоне, что объясняет желтый цвет материалов, содержащих хром в этом валентном состоянии.

Целью данной работы было получить ионы хрома различных валентностей и изучить влияние их взаимного соотношения на оптические и люминесцентные свойства стекла. Согласно зарубежным и отечественным исследованиям, увеличение содержания ионов Sb^{3+} в составе стекла увеличивает скорость восстановления ионов металлов до атомного состояния. На основании этой гипотезы были разработаны и синтезированы 10 составов стекол с одинаковой концентрацией хрома, содержащие различное количество окиси сурьмы Sb_2O_3 . Уменьшение концентрации сурьмы как восстановителя привело к появлению в исследуемых образцах двух фаз, содержащих ионы Cr^{3+} и Cr^{6+} .

Основная часть. В ходе данной работы были синтезированы стекла состава $12,5\text{K}_2\text{O}-12,5\text{Li}_2\text{O}-25\text{Al}_2\text{O}_3-50\text{B}_2\text{O}_3$, содержащие 0,1 мол.% Cr_2O_3 . Для улучшения условий образования нанокристаллов в объеме матрицы стекла были использованы соединения фтора. В качестве восстановителя была использована окись сурьмы, концентрация которой изменялась от 0,005 до 0,1 мол.%. Образцы исходного стекла были термообработаны при температуре 600°C для получения стеклокерамики.

Исследования спектральных и люминесцентных свойств стекол проводились для каждого состава сразу после синтеза и после нескольких различных термообработок. Спектры оптической плотности регистрировались с использованием спектрофотометра Lambda 650 (Perkin Elmer) в диапазоне длин волн 200 - 900 нм. Спектры люминесценции, квантовый выход

и интенсивность поглощения были получены с помощью интегрирующей сферы (Hamamatsu). Время жизни люминесценции было определено на основе кривых распада люминесценции, зарегистрированных с помощью лабораторной установки, состоящей из лазера YAG: Nd³⁺, настроенного на генерацию второй гармоники (532 нм), системы призмы и линзы, монохроматора, фотоприемника и подключенного к нему осциллографа.

В спектрах всех составов наблюдается широкая полоса поглощения в области 540 нм, соответствующая поглощению ионов Cr³⁺. Помимо этого, спектры стекол с малыми концентрациями сурьмы содержат достаточно интенсивную полосу поглощения, расположенную в области 360 нм, свидетельствующую о наличии ионов шестивалентного хрома. В спектрах люминесценции образцов стекол после термообработки проявляются три полосы с максимумами на 685 нм, 700 нм и 712 нм при возбуждении излучением с длиной волны 532 нм. При этом наибольшей интенсивностью люминесценции обладает состав, содержащий наибольшее количество Sb₂O₃ и, соответственно, наименьшее количество ионов Cr⁶⁺. Исходя из этого можно сделать вывод, что шестивалентный хром дает отрицательный вклад в люминесцентные свойства стекла.

Выводы. На основании проведенных исследований можно утверждать, что повышение процентного содержания сурьмы в составе калиево-алюмо-боратного стекла с хромом ведет к повышению интенсивности люминесценции вследствие увеличения количества ионов Cr³⁺ и уменьшения количества Cr⁶⁺. Рассмотренные нами стеклокерамики могут быть использованы в качестве материалов для люминесцентных фильтров или источников «красного» излучения для коррекции спектрального состава светодиодных лент в компактных теплицах (фитотронах).

Кульпина Е.В. (автор)

Подпись

Бабкина А.Н. (научный руководитель)

Подпись