

## СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА Се-СОДЕРЖАЩИХ ХАНТИТОПОДОБНЫХ ПОЛИКРИСТАЛЛОВ И СТЕКОЛ

<sup>1</sup>Малашкевич Г.Е., <sup>1</sup>Хотченкова Т.Г., <sup>1</sup>Райчёнок Т.Ф., <sup>2</sup>Шевченко Г.П., <sup>2</sup>Бокшиц Ю.В.,  
<sup>3</sup>Сигаев В.Н., <sup>3</sup>Голубев Н.В., <sup>3</sup>Зиятдинова М.З., <sup>4</sup>Прусова И.В., <sup>5</sup>Сергеев И.И.

<sup>1</sup>ГНУ «Институт физики им. Б.И. Степанова НАН Беларуси», 220072 РБ, г. Минск,  
пр. Независимости, 68, e-mail: [g.malashkevich@ifanbel.bas-net.by](mailto:g.malashkevich@ifanbel.bas-net.by)

<sup>2</sup>НИИ физико-химических проблем БГУ, 220030 РБ, г. Минск, ул. Ленинградская, 14  
<sup>3</sup>Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,  
125480 Россия, г. Москва, ул. Героев Панфиловцев, 20

<sup>4</sup>Белорусский национальный технический университет, 220013 РБ, г. Минск,  
пр. Независимости, 65

<sup>5</sup>Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,  
220013 РБ, г. Минск, ул. Бровки, 6

Измерены спектры поглощения, спектры люминесценции, спектры возбуждения люминесценции, а также кинетика и времяразрешенные спектры люминесценции Се-содержащих хантитоподобных поликристаллов и стекол. Полученные результаты объясняются на основе формирования в поликристаллических образцах подавляющей доли однотипных центров  $\text{Ce}^{3+}$ , а в стекловидных – двух типов центров.

Кристаллы  $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4:\text{Ln}^{3+}$  со структурой хантита [1] привлекают внимание исследователей по причине относительно слабого концентрационного тушения люминесценции редкоземельных активаторов из-за большого значения минимального расстояния  $\text{Ln}-\text{Ln}$  ( $\approx 0,59$  нм) [2]. Благодаря большому содержанию бора расплав таких кристаллов характеризуется высокой стеклообразующей способностью, что позволяет получать стекла идентичного состава. Недавно [3] было показано, что минимальное расстояние  $\text{Ln}^{3+}-\text{Ln}^{3+}$  в таких стеклах ещё больше – 0,67 нм. Это может, помимо ослабления эффективности концентрационного тушения люминесценции, вести и к снижению кластеризации ионов активатора. Последняя характерна для Ln-содержащих стекол и при  $\text{Ln} = \text{Ce}$  проявляется в виде относительно интенсивного поглощения в видимой области спектра и соответствующего тушения люминесценции [4]. Поэтому исследование кинетических и спектральных характеристик люминесценции ионов  $\text{Ce}^{3+}$  в хантитоподобных поликристаллах и стеклах представляет несомненный интерес.

Поликристаллические образцы готовились путём растворения в соответствии со стехиометрией соединений иттрия, алюминия и церия, добавлении раствора борной кислоты в избытке по отношению к стехиометрии, перемешивании, выделении осадка и его термообработке до формирования фазы хантита. Для получения стекол использовался твердофазный синтез при избытке бора, как наиболее летучего компонента, а плавка осуществлялась в платиновых тиглях на воздухе при  $T \approx 1450$  °С.

Спектры поглощения стёкол регистрировались с использованием спектрофотометра “Сару-500”. Спектры люминесценции и спектры возбуждения люминесценции записывались на спектрофлуориметре СДЛ – 2 и исправлялись с учётом спектральной чувствительности системы регистрации и распределения спектральной плотности возбуждающего излучения соответственно. Кинетика и времяразрешенные спектры люминесценции исследовались с помощью спектрофлуориметра HORIBA Jobin Yvon с модулем пикосекундного счёта фотонов.

На рис. 1 изображены спектры оптической плотности и интегральные спектры люминесценции и её возбуждения ряда исследованных образцов. Видно, что граница фундаментального поглощения нелегированного стекла, измеренная при  $k=100 \text{ см}^{-1}$ , соответствует  $\lambda_{\text{гр}} \approx 210 \text{ нм}$  (рис. 1а, кривая 1). При легировании церием (образец 6 в табл. 1)  $\lambda_{\text{гр}}$  сдвигается к 370 нм и появляется поглощение в видимой области спектра (рис. 1а, кривая 2). Легирование этого стекла сурьмой (образец 7) сопровождается значительным коротковолновым сдвигом УФ-полосы поглощения ( $\lambda_{\text{гр}} \approx 330 \text{ нм}$ ), повышением её крутизны и исчезновением поглощения в видимой области спектра (рис. 1а, кривая 3). Спектр люминесценции Ce–Sb-содержащего стекла представлен широкой полосой с максимумом при  $\lambda_{\text{max}} \approx 350 \text{ нм}$  (рис. 1б, кривая 4), которая возбуждается в двугорбой полосе с  $\lambda_{\text{max}} \approx 270$  и 320 нм (рис. 1б, кривая 5). Для поликристаллических образцов спектральные полосы люминесценции (рис. 1б, кривая 6) и её возбуждения (рис. 1б, кривая 7) значительно сужаются, при этом в спектре люминесценции проявляются индивидуальные полосы, соответствующие переходам ионов  $\text{Ce}^{3+}$  из метастабильного состояния смешанной  $4f^05d^1$  конфигурации в оба состояния  $^2F_{7/2}$  и  $^2F_{5/2}$  основного терма.

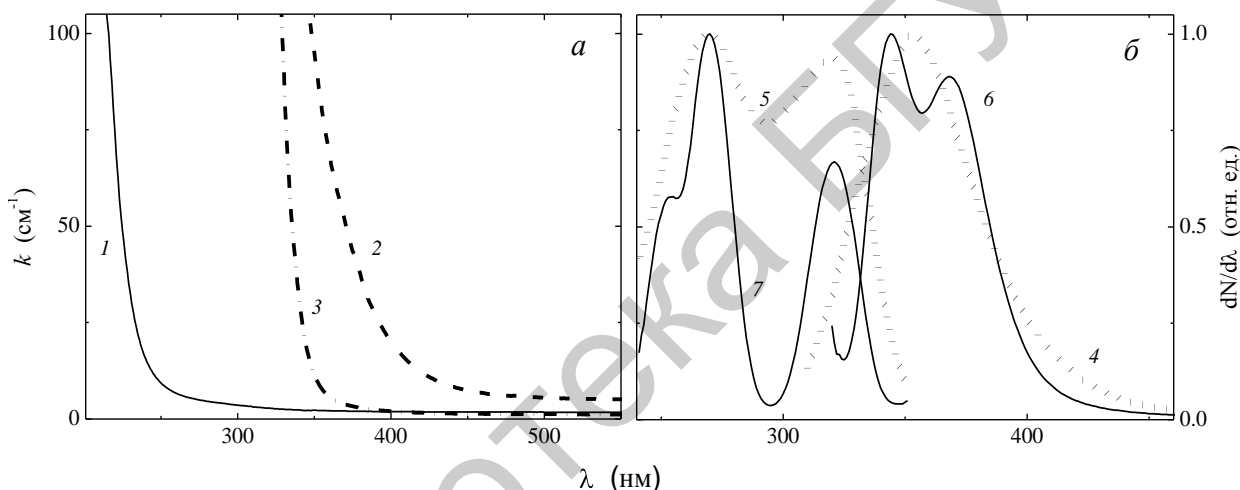


Рисунок 1 – Спектры оптической плотности (1–3), люминесценции (4, б) и её возбуждения (5, 7) хантитоподобных стекол (1–5) и поликристаллов (6, 7).  $\lambda_{\text{возб}} = , \lambda_{\text{рег}} =$

Исследование кинетики затухания люминесценции синтезированных образцов показало, что при всех длинах волн регистрации для малолегированных поликристаллических и стекловидных образцов она описывается функцией, близкой к одноэкспоненциальной с постоянной  $\tau = 21,3 \text{ нс}$  и  $31,5\text{--}36 \text{ нс}$  соответственно (см. табл. 1). Для высоколегированных образцов кинетика затухания аппроксимируется двумя экспоненциальными кривыми с

Табл. 1. Состав образцов и кинетические характеристики люминесценции  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\lambda_{\text{возб}} = 280 \text{ нм}$ ,  $\lambda_{\text{рег}} = 370 \text{ нм}$ .

№ образца	Состав (мол. % для стекла)	$\tau_1$ , нс	$\tau_2$ , нс	$A_1$ , %	$A_2$ , %
1	$\text{Ce}_{0,01}\text{Y}_{0,99}\text{Al}_3(\text{BO}_3)_4$	21,3	–	100	–
2	$\text{Ce}_{0,05}\text{Y}_{0,95}\text{Al}_3(\text{BO}_3)_4$	5,4	22,1	10	90
3	$\text{Ce}_{0,1}\text{Y}_{0,9}\text{Al}_3(\text{BO}_3)_4$	3,5	21,0	8	92
4	$0,5\text{CeO}_2\text{--}9,5\text{Y}_2\text{O}_3\text{--}30\text{Al}_2\text{O}_3\text{--}60\text{B}_2\text{O}_3\text{+}0,5\text{Sb}_2\text{O}_3$	32,0	–	100	–

5	$3,0\text{CeO}_2-7,0\text{Y}_2\text{O}_3-30\text{Al}_2\text{O}_3-60\text{B}_2\text{O}_3+1,0\text{Sb}_2\text{O}_3$	4,3	26,2	15	85
6	$3,0\text{CeO}_2-7,0\text{Y}_2\text{O}_3-30\text{Al}_2\text{O}_3-60\text{B}_2\text{O}_3$	3,4	15,4	31	69
7	$3,0\text{CeO}_2-7,0\text{Y}_2\text{O}_3-30\text{Al}_2\text{O}_3-60\text{B}_2\text{O}_3+2,0\text{Sb}_2\text{O}_3$	4,7	24,0	21	79
8	$1,0\text{CeO}_2-9,0\text{Y}_2\text{O}_3-30\text{Al}_2\text{O}_3-60\text{B}_2\text{O}_3+0,5\text{Sb}_2\text{O}_3$	31,5	–	100	–
9	$0,02\text{CeO}_2-9,98\text{Y}_2\text{O}_3-30\text{Al}_2\text{O}_3-60\text{B}_2\text{O}_3+0,005\text{Sb}_2\text{O}_3$	35,6	–	100	–

Примечание:  $A_i$  – относительные концентрации возбуждений, которые экспоненциально высвечиваются с постоянной  $\tau_i$ .

$\tau_1 = 3,5-5,5$  нс и  $\tau_2 = 15-26$  нс при, причём для поликристаллических вклад первой экспоненты в 2–3 раза меньше. С увеличением  $\lambda_{\text{рег}}$  с 370 до 420 нм значение  $\tau_2$  для стекловидных образцов возрастает, а  $\tau_1$  уменьшается. Анализ времяразрешённых спектров люминесценции, записанных с длительностью регистрации 4,4 нс, свидетельствуют, что для поликристаллических образцов зависимость положения и формы полосы люминесценции от  $t_{\text{зад}}$  отсутствует, а для стекловидных полоса люминесценции также принимает двугорбый характер и по мере увеличения  $t_{\text{зад}}$  имеет место перераспределение относительной интенсивности в пользу длинноволновой составляющей, см. рис. 2.

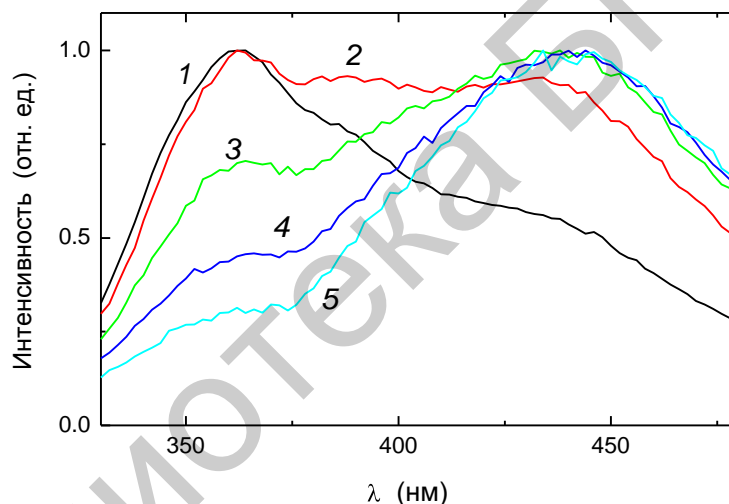


Рисунок 2 – Времяразрешённые спектры люминесценции хантитоподобного стекла (образец 6).  $t_{\text{зад}}$ , нс: 9,8 (1); 17,6 (2); 30,8 (3); 44 (4); 83,6 (5).  $\lambda_{\text{возб}} = 280$  нм.

Изложенные результаты объясняются на основе формирования в поликристаллических образцах подавляющей доли одноподобных центров  $\text{Ce}^{3+}$ , а в стекловидных – двух типов центров. Первый тип образуется при замещении ионов  $\text{Y}^{3+}$  в полиэдрах  $[\text{YO}_8]$  ионами  $\text{Ce}^{3+}$ , а второй – при замещении ионов  $\text{Al}^{3+}$  в полиэдрах  $[\text{AlO}_6]$  преимущественно ионами  $\text{Ce}^{4+}$  и компенсации избыточного заряда структурными дефектами. В пользу такой ситуации свидетельствует поглощение высоколегированного образца в видимой области спектра, обусловленное образующимися кластерами разнозарядных ионов церия, и заметное сокращение  $\tau_1$  и  $\tau_2$  (ср. образцы 5 и 6 из табл. 1) из-за тушения этими кластерами люминесценции  $\text{Ce}^{3+}$ . Введение в хантитоподобные стекла сурьмы ведёт к эффективному восстановлению  $\text{Ce}^{4+}$  до люминесцирующего состояния  $\text{Ce}^{3+}$ . Центры второго типа присутствуют также в высоколегированных поликристаллических образцах, однако исходя из практически неизменного значения  $\tau_2$  в этом случае замещение ионов  $\text{Al}^{3+}$  в полиэдрах  $[\text{AlO}_6]$  осуществляется лишь ионами  $\text{Ce}^{3+}$ .

- [1] S. Tanabe, K. Hirao, N. Soga, T. Hanada. *J. Solid State Chem.* **97**, 481 (1992).
- [2] H.Y.-P. Hong, K. Dwight, *Mater. Res. Bull.* **9**, 1661 (1974).
- [3] G.E. Malashkevich, V.N. Sigaev, N.V. Golubev, E.Kh. Mamadzhanova, A.A. Sukhodola, A. Paleari, P.D. Sarkisov, A.N. Shimko. *Materials Chemistry and Physics* **137**, 48 (2012).
- [4] G.E. Malashkevich, E.N.Poddenezhny, I.M.Melnichenko, A.A.Boiko. *J. Non-Crystalline Solids.* **188**, 107 (1995).

Библиотека БГУИР