

© Воронько Ю. К., Галактионов С. С., Дмитрук Л. Н., Петрова О. Б., Попов А. В.,
Ушаков С. Н., Шукшин Вл-в. Е.

СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СТЕКОЛ НА ОСНОВЕ БОРАТОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

*Институт Общей физики имени А.М. Прохорова Российской Академии Наук,
Россия, 119991, Москва, ул. Вавилова, 38*

Изучены комбинационное рассеяние света и люминесценция ионов Nd^{3+} в отожженных стеклах на основе боратов РЗЭ с высоким содержанием оксида РЗЭ. Установлено, что протекающая во время отжига структурная релаксация ведет к образованию фаз, близких по структуре к орто- и оксоборатам РЗЭ. При этом существенно изменяются люминесцентные характеристики иона Nd^{3+} .

Введение. Изучению строения стекол на основе метабората лантана $\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3$, а также спектроскопических характеристик некоторых ионов редкоземельных элементов (РЗЭ) в их стеклах посвящено значительное число работ [1–3].

В [4] показано, что в системах $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Lu}_2\text{O}_3\text{--B}_2\text{O}_3$ возможно получение устойчивых к кристаллизации стекол с большим (до 39 мол %) содержанием редкоземельного оксида. Стекла характеризуются высокими значениями химической стойкости и механической прочности, большим показателем преломления и представляют интерес как материал для твердотельных лазеров. Установлено также, что после отжига при температуре выше T_g стекла, оставаясь прозрачными, существенно изменяют свои физические свойства.

В работе изучены спектры КР света и люминесцентные характеристики ионов Nd^{3+} в стеклах системы $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Lu}_2\text{O}_3\text{--Nd}_2\text{O}_3\text{--B}_2\text{O}_3$ при различных температурах отжига.

Экспериментальная часть. Стекла состава $(1.1 - x)\text{Lu}_2\text{O}_3 \cdot x\text{Nd}_2\text{O}_3 \cdot 0.7\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3$ ($x = 0 \div 0.1$) синтезировались, как было описано ранее [4], в корундовых тиглях в силитовой

печи при температурах 1450–1480 °С на воздухе в течение 2 ч, из В₂О₃ марки «осч» и оксидов РЗЭ чистотой 99.9 %. Во всех случаях расплавы отливались в форму из стеклоуглерода, нагретую до 200–250 °С. Полученные образцы толщиной 7–9 мм сначала отжигали при температурах ниже температуры стеклования T_g для снятия термических напряжений, затем часть образцов отжигали при температурах выше T_g , но ниже температуры кристаллизации $T_{кр}$.

В таблице приведены некоторые свойства изученных стекол и поликристаллических образцов.

На рис. 1 показан фрагмент дериватограммы стекла с высоким содержанием Ln₂O₃. Из рис. 1 видно, что после первого отжига характеристические температуры смещаются в область более высоких температур на 20–30 °С. Вторичные отжижки проводили в интервале 750–850 °С (см. таблицу) в течение различных периодов времени. По результатам измерений плотности и пропускания в видимой области [4] были выбраны наиболее типичные точки для изучения кристаллизации стекла и наиболее перспективные режимы отжига, при которых сохраняется прозрачность образца при максимальном изменении свойств (750 °С, 12 ч).

Для идентификации фаз методом КР были изготовлены поликристаллические образцы индивидуальных фаз, которые по данным рентгенофазового анализа [4] появляются в лантановоборатных стеклах при их кристаллизации: LuVO₃, (LuO)₃VO₃, LaVO₃, а также La(VO₂)₃, которая не была обнаружена, но может выпадать в таких системах. Указанные образцы готовились в корундовых тиглях твердофазным методом из стехиометрических смесей соответствующих оксидов. По данным рентгенофазового анализа все полученные образцы были однофазными.

Кроме того, в качестве образцов сравнения были получены частично закристаллизованные при различной температуре стекла $(1.1 - x)\text{Lu}_2\text{O}_3 \cdot x\text{Nd}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3$

($x = 0 \div 0.1$), а также поликристаллические образцы состава $1.1\text{Lu}_2\text{O}_3 \cdot 0.7\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3$, полученные твердофазным спеканием при температуре 1000°C в течение 6 ч.

Спектры КР стекол и поликристаллических образцов регистрировали при комнатной температуре. Возбуждение проводилось непрерывным аргоновым лазером ПЛА-120. Для получения спектра использовался двойной монохроматор фирмы «Srex» (модель 1403). Регистрацию сигнала КР производили с помощью ФЭУ RCA-C31034 (с фотокатодом из GaAs). Далее сигнал в цифровом виде подавался на вход процессора «SCAMP», на экран дисплея которого в процессе эксперимента выводился спектр КР [5].

Для регистрации спектров поглощения и люминесценции иона Nd^{3+} в стеклах использовался двойной монохроматор СДЛ-1 с набором стандартных светофильтров, в качестве приемника излучения служил ФЭУ-83. Для возбуждения люминесценции использовали полупроводниковый лазерный диод на основе AlGaAs с длиной волны излучения 803 нм, работающий в непрерывном режиме, и перестраиваемый импульсный лазер на F_2^- центрах окраски в кристалле LiF (длительность импульса 5 нс, ширина линии возбуждения 0.5 нм).

Комбинационное рассеяние света. Спектры КР кристаллических боратов и стекол приведены на рис. 2, 3.

На рис. 3 представлены типичные спектры стекол состава $(1.1 - x)\text{Lu}_2\text{O}_3 \cdot x\text{Nd}_2\text{O}_3 \cdot 0.7\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3$ ($x = 0 \div 0.1$) с высоким содержанием Ln_2O_3 .

Из [6, 7] известно, что для ортоборатов лантаноидов характерно наличие изолированных треугольников $[\text{BO}_3]$, колебания которых (наиболее интенсивное A_{1g} в области $930\text{--}950\text{ см}^{-1}$ и два E_g колебания около 640 и 1230 см^{-1}) проявляются в спектрах ортоборатов La и Lu.

Наличие пика 1440 см^{-1} в спектре метабората лантана свидетельствует о том, что в состав данного соединения входят цепочечные борокислородные полианионы, состоящие

из сочлененных группировок $[\text{BO}_3]$ и $[\text{BO}_4]$. Это согласуется с данными работы [6], где подробно описано строение цепочек.

Относительно оксобората Lu можно сказать следующее. Аналогичный ортоборату Lu вид спектра в области $600\text{--}1250\text{ см}^{-1}$ свидетельствует о наличии изолированных треугольников $[\text{BO}_3]$.

Спектр поликристаллического образца $1.1\text{Lu}_2\text{O}_3\cdot 0.7\text{La}_2\text{O}_3\cdot 3\text{B}_2\text{O}_3$ (рис. 3, кривая 5) аналогичен по виду соответствующим спектрам ортоборатов (наличие сильной центральной и двух более слабых боковых линий), что подтверждает преобладание изолированных треугольников $[\text{BO}_3]$ в данном соединении.

При кристаллизации стекла начинают появляться широкие полосы в областях 750 , 950 и 1370 см^{-1} . Следует отметить сходство спектров 3 и 4 (рис. 3) и спектров стекол системы $x\text{Li}_2\text{O}_3\cdot(1-x)\text{B}_2\text{O}_3$, приведенных в [8]. Наличие в спектрах стекол полосы в области $930\text{--}950\text{ см}^{-1}$ может быть вызвано, по-видимому, присутствием в их составе самых разнообразных боратных группировок начиная от обычных треугольников $[\text{BO}_3]$ вплоть до тетра- и пентаборатных групп, чьи пики могут перекрываться [8]. Однако характер спектра 4 (рис. 3) позволяет предположить, что в данном случае возможно образование именно ортоборатов La и Lu (преимущественно Lu) с появлением изолированных треугольников $[\text{BO}_3]$.

Спектроскопия стекол, легированных Nd^{3+} . Прозрачный стеклокерамический материал на основе боратных стекол с высоким содержанием РЗЭ перспективен для создания активных элементов лазеров с диодной накачкой. Выбор иона Nd^{3+} в качестве активатора обусловлен частым применением его в качестве иона-активатора при создании твердотельных лазеров. Концентрации Nd^{3+} в исследованных стеклах составляли $1.5\cdot 10^{20}\text{ ат/см}^3$.

Спектры поглощения Nd^{3+} в исходном и отожженном стеклах состава $1.07\text{Lu}_2\text{O}_3\cdot 0.03\text{Nd}_2\text{O}_3\cdot 0.7\text{La}_2\text{O}_3\cdot 3\text{B}_2\text{O}_3$ показаны на рис. 4. Из рис. 4 видно, что характер

спектра после отжига практически не изменился. Наблюдаются две сильно неоднородно уширенные полосы, вызванные переходами с основной компоненты уровня ${}^4I_{9/2}$ на два штарковских подуровня ${}^4F_{3/2}$. Полоса с максимумом 863 нм имеет ширину 10 нм на полувысоте, полоса с максимумом на 876 нм – 7.5 нм. Спектр имеет вид, характерный для боратных стекол [9–10].

Из рис. 5 видно заметное изменение спектров люминесценции стекла после отжига. Так спектр люминесценции неотожженного стекла (кривая 1) представляет собой широкую полосу, состоящую из перекрывающихся линий межштарковских переходов между состояниями ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ (рис. 5, а) и ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ (рис. 5, б) ионов Nd^{3+} с различным локальным окружением. Подобный спектр люминесценции характерен для стекол, активированных Nd^{3+} [9, 10]. В спектре люминесценции отожженного стекла (кривая 2) более отчетливо проявляется штарковская структура электронных состояний переходов. Спектры люминесценции изучаемых стекол подобны спектрам люминесценции иона Nd^{3+} в боратных кристаллах, близких по составу [11]. Отчетливо различающаяся штарковская структура (5 компонент на переходе ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$), характерная для кристаллических материалов, позволяет сделать вывод, что при отжиге (750 °С, 12 ч) происходит кристаллизация исходного стекла. При этом наблюдаемый спектр по-прежнему представляет собой наложение полос нескольких, но теперь дисперсных оптических центров, возможно принадлежащих кристаллическим соединениям LuBO_3 , $(\text{LuO})_3\text{BO}_3$ и LaBO_3 , легированных Nd^{3+} .

Такие предположения подкрепляются произведенными нами измерениями времени жизни люминесценции с уровня ${}^4F_{3/2}$, которые изменяются в заметных пределах при движении возбуждения по контуру основной компоненты уровня ${}^4F_{3/2}$. Для исследования времени затухания люминесценции иона Nd^{3+} в стеклах до и после отжига были зарегистрированы кривые распада уровня ${}^4F_{3/2}$ при возбуждении в различные точки низкоэнергетической штарковской компоненты уровня ${}^4F_{3/2}$ (рис. 4) и с регистрацией в различных

точках спектра люминесценции (рис. 5, а). Во всех случаях время жизни уровня ${}^4F_{3/2}$ после отжига увеличивалось, так при возбуждении на 876 нм и регистрации на 867 нм оно составило для исходного стекла 45 мкс, для отожженного 62 мкс, при возбуждении на 877 нм и регистрации на 903 нм – 58 мкс и 76 мкс соответственно. Для боратных кристаллов близкого состава времена жизни составляют 83 мкс для $\text{La}_2\text{Ca}_3\text{B}_4\text{O}_{12}:\text{Nd}$, 77.5 мкс для $\text{Gd}_2\text{Ca}_3\text{B}_4\text{O}_{12}:\text{Nd}$ [11] и 73 мкс для $\text{SrY}(\text{BO}_3)_3$ [12].

Заключение. Сопоставление результатов изучения спектров КР и люминесценции Nd^{3+} в стеклах с высоким содержанием Ln_2O_3 приводит к выводу об образовании в стеклах во время отжига кристаллических фаз, вероятнее всего орто- и оксоборатов лютетия, с частичным замещением иона лютетия ионом активатора. Эти данные подтверждаются приведенными ранее результатами рентгенофазового анализа образцов, отожженных в различных температурно-временных режимах. При этом прозрачность образцов указывает на малый размер образующихся кристаллов.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

1. *Angel C. A., Scamehorn C. A., List D. J., Kieffer J.* Glassforming liquid oxides at the fragile limit of the viscosity temperature relationship // *Glass'89. Proc. XV Intern. Congress on Glass. V.1a.* L.: Nauka, 1989. P. 204–209.
2. *Vaz de Araujo A. C., Weber I. T., Santos B. S., da Silva B. J. P., de Mello Jr. R. P., Alves Jr. S., de Sa G. F., de Mello Donega C.* Spectroscopy and crystallization behavior of Eu^{3+} -doped $\text{La}_2\text{O}_3:\text{B}_2\text{O}_3$ binary glasses // *J. Non-Crystalline Solids.* 1997. V. 219. P. 160–164.
3. *Fuxi Gan.* Recent development of scintillating glasses with heavy metal elements // *Proc. XII Intern. Simposium on Non-Oxide Glasses and Advanced Materials. Brazil.* 2000. P. 433–438.
4. *Виноградова Н. Н., Дмитрук Л. Н., Петрова О. Б.* Стеклование и кристаллизация стекол на основе боратов редкоземельных элементов // *Физ. и хим. стекла.* 2004. Т. 30. № 1. С. 3–8.

5. *Воронько Ю. К., Кудрявцев А. Б., Соболев А. А., Сорокин Е. В.* Высокотемпературная спектроскопия КРС – метод исследования фазовых превращений в лазерных кристаллах // Тр. ИОФ АН. Т. 29. М.: Наука, 1991. С. 50–100.
6. *Леонюк Н. И., Леонюк Л. И.* Кристаллохимия безводных боратов. М.: Изд. МГУ, 1983. 176 с.
7. *Ysker J. St., Hoffmann W.* Die Naturwissenschaften des LaB_3O_6 // Z. Naturwissenschaften.. 1970. Bd 57. N 3. S. 129–130.
8. *Kamitsos E. I., Karakassides M. A., Chryssikos G. D.* A vibration study of lithium borate glasses with high Li_2O content // Phys. Chem. Glasses. 1987. V. 28. N 5. P. 203–205.
9. *Courrol L. C., Kassab L. R. P., Cacho V. D. D., Tatumi S. H., Wetter N. U.* Lead fluoroborate glasses doped with Nd^{3+} // J. Lumin. 2003. V. 102–103. P. 101–105.
10. *Balda R., Fernandez J., Sanz M., Oleaga A., de Pablos A., Fernandez-Navarro J. M.* Site-selective spectroscopy of Nd^{3+} ions in heavy metal oxide glasses // J. Non-Crystalline Solids. 1999. V. 256–257. P. 271–275.
11. *Jianguo Pan, Zushu Hu, Zhoubin Lin, Guofu Wang.* Growth and spectral properties of Nd^{3+} -doped $\text{Sr}_3\text{Y}(\text{BO}_3)_3$ crystal // J. Cryst. Growth. 2004. V. 260. P. 456–459.
12. *Mill B. V., Tkachuk A. M., Belokoneva E. L., Ershova G. I., Mironov D. I., Razumova I. K.* Spectroscopic studies of $\text{Ln}_2\text{Ca}_3\text{B}_4\text{O}_{12} - \text{Nd}^{3+}$ ($\text{Ln} = \text{Y}, \text{La}, \text{Gd}$) crystals // J. Alloys Comp. 1998. V. 275–277. P. 291–294.

Некоторые свойства образцов состава $1.07\text{Lu}_2\text{O}_3 \cdot 0.03\text{Nd}_2\text{O}_3 \cdot 0.7\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3$

Номер образца	Условия получения	Вид образца	T_g , °C	$T_{кр}$, °C	Плотность, г/см ³
1	Синтез при 1480 °C, литье в форму	Прозрачное стекло	705	811	4.32
2	Отжиг при 700 °C, 6 ч	Прозрачное стекло	734	829	4.34
3	Отжиг при 750 °C, 12 ч	Прозрачное стекло			4.97
4	Отжиг при 800 °C, 50 ч	Мутное стекло			5.08
5	Отжиг при 850 °C, 10 ч	Непрозрачный стеклокристаллический образец			5.12
6	Твердофазное спекание, 1000 °C, 6 ч	Поликристаллический образец			

Подписи к рисункам

Воронько, ФХС, 295

Рис. 1. Фрагменты дериватограммы стекла состава $1.07\text{Lu}_2\text{O}_3 \cdot 0.03\text{Nd}_2\text{O}_3 \cdot 0.7\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3$.

1 – стекло после литья в форму, 2 – стекло после отжига при 700°C в течение 6 ч.

Рис. 2. Спектры КР кристаллических боратов: $\text{La}(\text{BO}_2)_3$ (1), $(\text{LuO})_3\text{BO}_3$ (2), LuBO_3 (3),

LaVO_3 (4).

Рис. 3. Спектры КР стекол состава $1.07\text{Lu}_2\text{O}_3 \cdot 0.03\text{Nd}_2\text{O}_3 \cdot 0.7\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3$.

1 – стекло неотожженное (образец 1), 2 – отжиг 750°C , 12 ч (образец 3),

3 – отжиг 800°C , 50 ч (образец 4), 4 – отжиг 850°C , 10 ч (образец 5), 5 – поликристаллический образец (образец 6) (см. таблицу).

Рис. 4. Спектры поглощения Nd^{3+} в стекле состава $1.07\text{Lu}_2\text{O}_3 \cdot 0.03\text{Nd}_2\text{O}_3 \cdot 0.7\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3$ при температуре 77 K .

1 – исходное (образец 1), 2 – отожженное (образец 3) (см. таблицу).

Рис. 5. Спектры люминесценции Nd^{3+} в стекле $1.07\text{Lu}_2\text{O}_3 \cdot 0.03\text{Nd}_2\text{O}_3 \cdot 0.7\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3$

при температуре 77 K : а) на переходе ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$, б) на переходе ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$.

1 – исходное (образец 1), 2 – отожженное (образец 3) (см. таблицу).

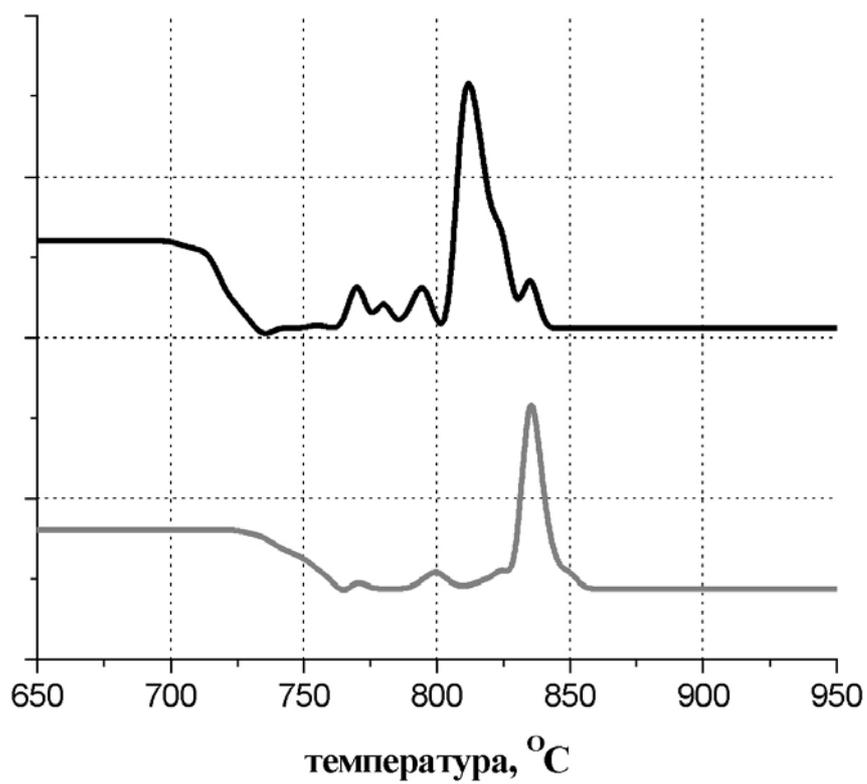


Рис. 1

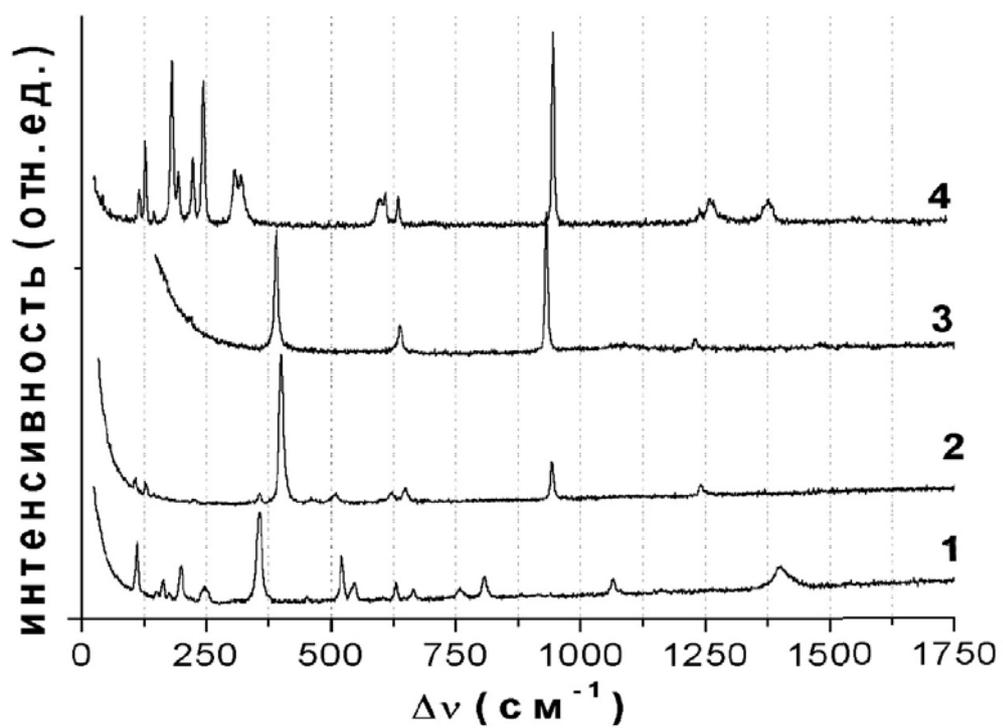


Рис. 2

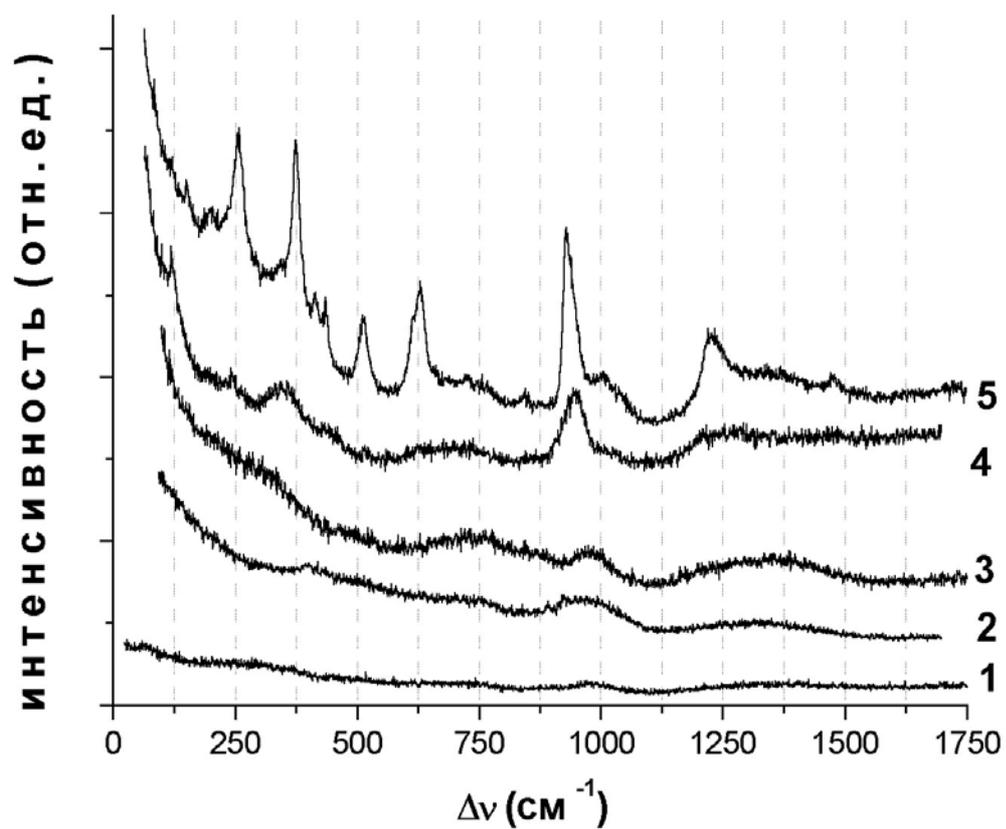


Рис. 3

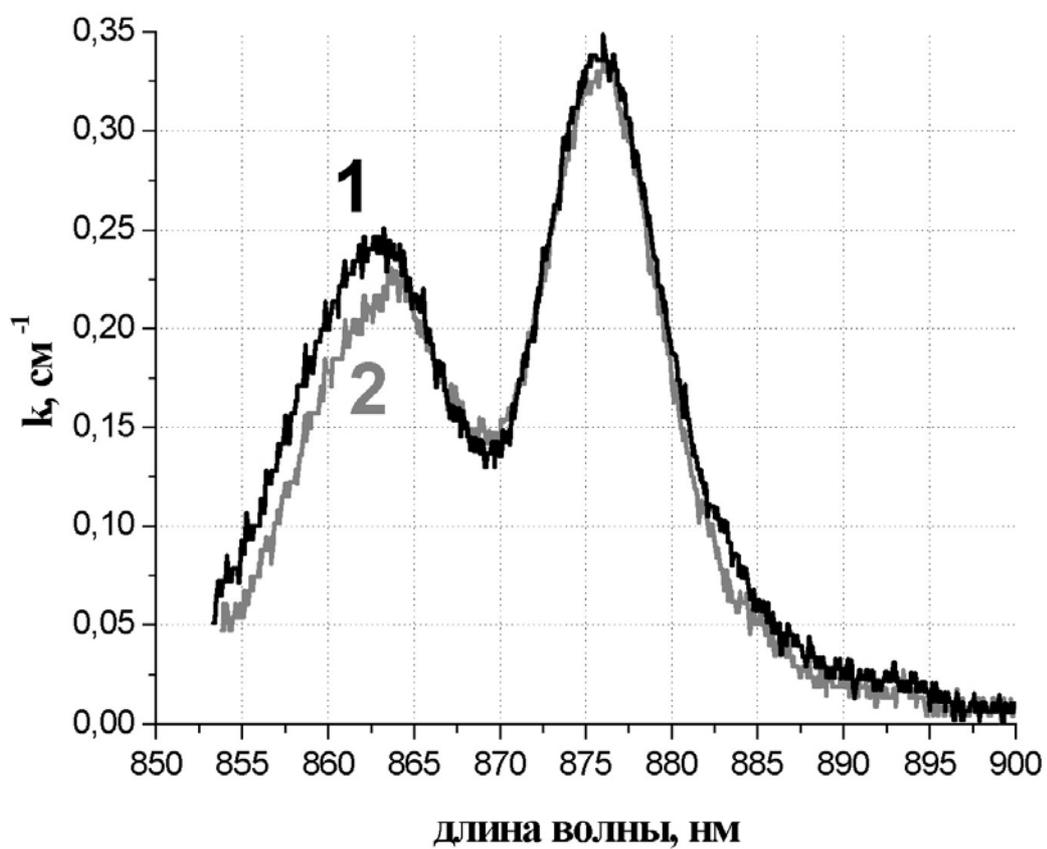
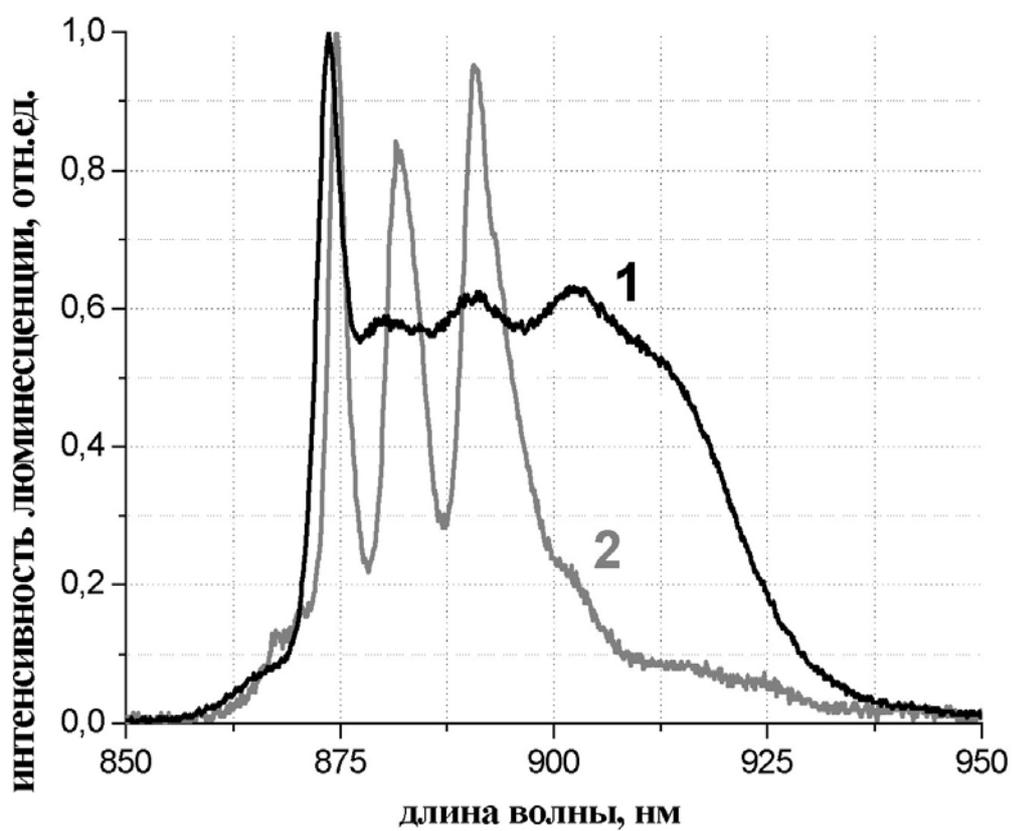
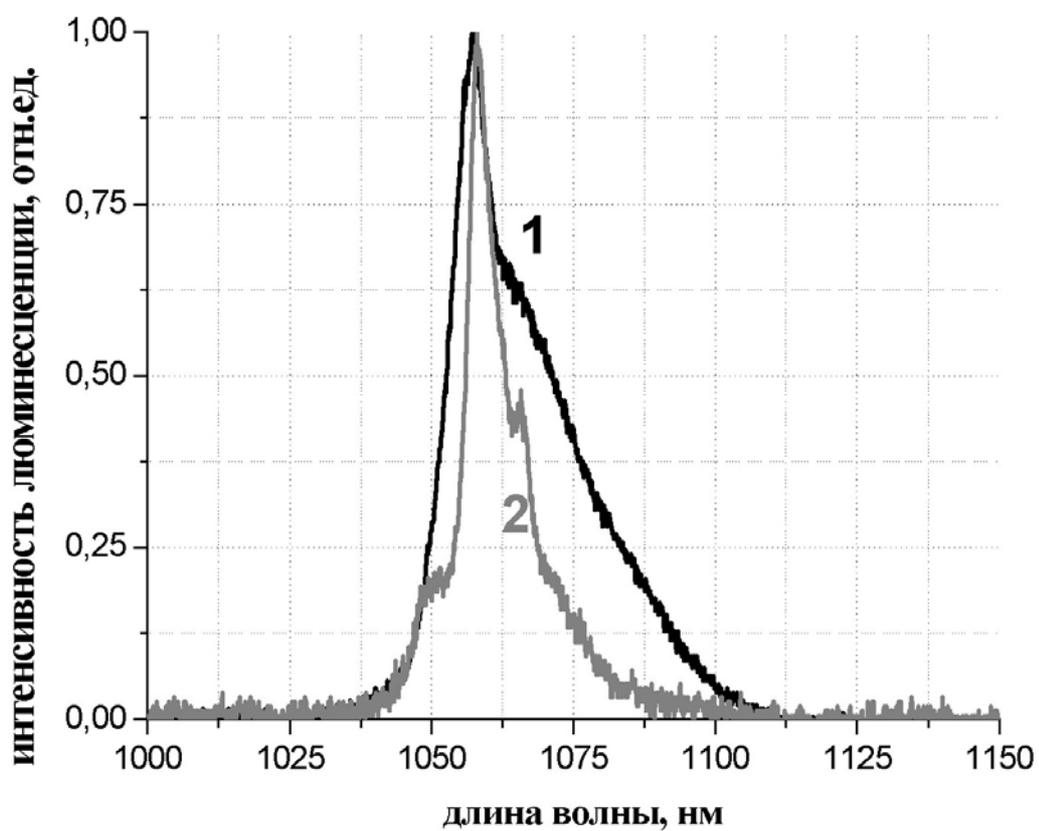


Рис. 4



а)



б)

Рис. 5