

УДК 666.1.01

СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА СТЕКОЛ СИСТЕМЫ  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Eu}_2\text{O}_3$ : ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗАПрусова И.В.<sup>1</sup>, Прихач Н.К.<sup>1</sup>, Акиншев К.А.<sup>2</sup><sup>1</sup>Белорусский национальный технический университет<sup>2</sup>ГНУ «Институт физики имени Б.И. Степанова НАН Беларуси»

Минск, Республика Беларусь

**Аннотация.** Золь-гель методом синтезированы кварцевые стекла, легированные Eu и Al. Установлено, что в отсутствие Al европий встраивается в матрицу в степени окисления +3 независимо от окислительно-восстановительных условий синтеза. В солегированном стекле имеет место формирование сложных Eu–Al-центров в которых возможно практически полное восстановление  $\text{Eu}^{3+}$  до  $\text{Eu}^{2+}$ .

**Ключевые слова:** золь-гель метод, кварцевое стекло, ионы европия, люминесценция, сложные оптические центры.

SPECTRAL-LUMINESCENT PROPERTIES OF  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Eu}_2\text{O}_3$  SYSTEM GLASSES: INFLUENCE OF SYNTHESIS CONDITIONPrusava I.<sup>1</sup>, Prykhach N.<sup>1</sup>, Akinshau K.<sup>2</sup><sup>1</sup>Belarusian National Technical University<sup>2</sup>B.I. Stepanov Institute of Physics of the NAS of Belarus

Minsk, Belarus

**Abstract.** Silica glasses doped with Eu and Al were synthesized by the sol-gel method. It was found that in the absence of Al europium is embedded in the matrix in the oxidation level +3 regardless of the redox conditions of synthesis. In co-doped glass, the formation of complex Eu–Al-centers occurs, in which almost complete reduction of  $\text{Eu}^{3+}$  to  $\text{Eu}^{2+}$  is possible.

**Key words:** sol-gel method, silica glass, europium ions, luminescence, complicated optical centers.

Адрес для переписки: Прусова И.В., пр. Независимости, 65, г. Минск 220113, Республика Беларусь  
e-mail: bntu@bntu.by

Ионы  $\text{Eu}^{3+}$  давно и широко используются в качестве люминесцентного активатора и спектроскопического зонда [1], благодаря достаточно высокому квантовому выходу люминесценции и относительно простой схеме уровней, см. рис. 1. Однако из-за большого «спектроскопического потенциала» таких ионов поток публикаций, посвященных исследованию Eu-содержащих оптических материалов, согласно поисковику Scopus, последние 20 лет ежегодно возрастает в среднем на 10 научных статей. За неполный 2021 г. уже имеется 48 публикаций (см., например, [2, 3]). К настоящему времени накоплено достаточно информации о параметрах редкоземельных ионов, люминесценция которых обусловлена запрещенными по четности  $f-f$  переходами, в то время как для активаторов, у которых излучательными являются состояния смешанной электронной конфигурации  $4f^65d^1$  ( $\text{Eu}^{2+}$ ), сведения об эффективности свечения немногочисленны. Вместе с тем кварцевые стекла с  $\text{Eu}^{2+}$  являются перспективными с точки зрения использования их в качестве катодолуминофоров и детекторов ионизирующего излучения.

Основной целью данной работы были определение и оценка влияния алюминия на спектрально-люминесцентные свойства ионов европия в кварцевом гель-стекле.

Образцы синтезировались золь-гель методом по методике [4] с различной концентрацией алюминия и европия в исходных золях. Спекание ксерогелей осуществлялось на воздухе, отжиг – на воздухе и в водороде. Регистрация спектров поглощения осуществлялась на спектрофотометре Cary-500, спектров люминесценции – на спектрофлуориметре CM2203 (ЗАО «СОЛАР»). Полученные спектры люминесценции корректировались на спектральную чувствительность системы регистрации и выражались в виде числа квантов на единичный спектральный интервал.

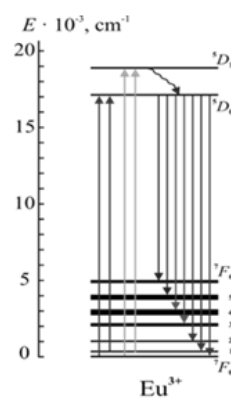


Рисунок 1 – Схема энергетических состояний и оптических переходов ионов  $\text{Eu}^{3+}$

Показатель преломления стекол определялся иммерсионным методом ( $n_D$ ), а плотность  $\rho$  – методом гидростатического взвешивания.

Окончательная концентрация ингредиентов в стеклах определялась с помощью рентгеновского микроанализатора Camebax. Для пересчета значений  $C$  (масс %) в  $N$  (ионы/см<sup>3</sup>) использовалась следующая формула:

$$N = 0,001 N_A \rho C n_x / M, \quad (1)$$

где  $N_A$  – число Авогадро;  $n_x$  и  $M$  – количество искомого элемента в окисле и его молярная масса соответственно.

Вероятность радиационного распада люминесцентного состояния ( $^5D_0$ ) ионов  $\text{Eu}^{3+}$  на низколежащие уровни  $^7F_0$  (заселен на 63 % от полной концентрации  $\text{Eu}^{3+}$ ) и  $^7F_1$  (заселен на 33 %) определялась из спектров поглощения по формуле

$$A(^5D_0 \rightarrow ^7F_{0,1}) = [g(^7F_{0,1})/g(^5D_0)] \times \\ \times [g(^7F_{1,2})8\pi cn^2 \int k(\lambda) d\lambda] / [g(^5D_0)N(^7F_{0,1})\lambda^4] \quad (2)$$

где  $g$  – степень вырождения соответствующего уровня,  $c$  – скорость света в вакууме,  $\lambda$  – длина волны соответствующего перехода,  $n$  – показатель преломления.

Вероятности люминесцентных переходов на слабозаселенные уровни  $^7F_3$  и  $^7F_4$  определялись по соотношению интенсивностей в спектре люминесценции искомого перехода и перехода с известным значением  $A$ . Полная вероятность радиационного распада состояния  $^5D_0$  определялась как сумма полученных значений парциальных вероятностей и составила 890 мкс.

В результате проведенных исследований было установлено, что в спеченном на воздухе кварцевом гель-стекле европий реализуется лишь в состоянии окисления  $\text{Eu(III)}$ , независимо от окислительно-восстановительных условий отжига. Однако при дополнительном легировании этого стекла алюминием и последующем отжиге в водороде можно добиться практически полного перевода  $\text{Eu(III)}$  в  $\text{Eu(II)}$ , что можно связать с формированием сложных  $\text{Eu-Al}$ -центров, о чем свидетельствует многократно большая относительная интенсивность перехода  $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$  и низкая интенсивность перехода  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$  (рис. 2) по сравнению с интенсивностью этих переходов в  $\text{Eu}$ -содержащем кварцевом гель-стекле [5]. Вероятность радиационного распада метастабильного состояния ионов  $\text{Eu}^{3+}$  в таких центрах составляет 890 мкс.

Спектры люминесценции и ее возбуждения отожженного в водороде  $\text{Eu-Al}$ -содержащего стекла приведены на рис. 3. Неизменность положения и формы разрешенной по четности  $4f^6 5d \rightarrow 4f^7$  полосы люминесценции  $\text{Eu}^{2+}$  ( $\lambda_{\text{макс}} \approx 450$  нм)

при сканировании  $\lambda_{\text{возб}}$  указывает на сохранение высокой однородности структуры  $\text{Eu-Al}$ -центров при восстановлении активатора путем насыщения стекла водородом. Практически полное отсутствие в этом спектре  $f-f$ -полос ионов  $\text{Eu}^{3+}$  свидетельствует о переводе подавляющей части ионов активатора в двухзарядное состояние и малой вероятности безызлучательного переноса возбуждения от  $\text{Eu}^{2+}$  к остаточной примеси  $\text{Eu}^{3+}$ .

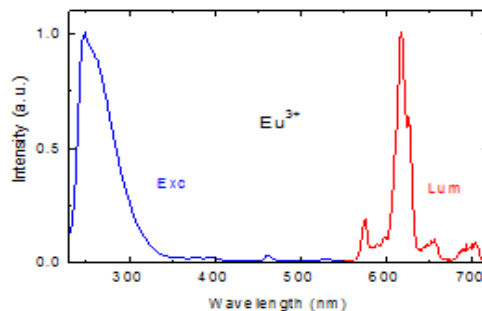


Рисунок 2 – Спектры люминесценции и ее возбуждения  $\text{Eu-Al}$ -содержащего стекла, синтезированного в окислительных условиях

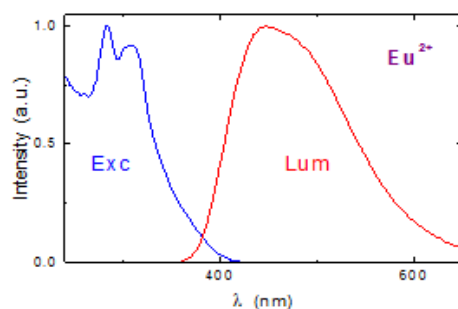


Рисунок 3 – Спектры люминесценции и ее возбуждения  $\text{Eu-Al}$ -содержащего стекла, синтезированного в восстановительных условиях

### Литература

1. Гайдук, М. И. Спектры люминесценции европия / М. И. Гайдук, В. Ф. Золин, Л. С. Гайгерова. – М. : Наука, 1974. – 195 с.
2. Luminescence and structural properties of  $\text{Eu}^{3+}$ -doped calcium fluoride-bismuth oxide-phosphate glasses / F. Jiang [et al.] // *Ceramics International*, 2021. – Vol. 47, iss. 10. – P. 13776–13782.
3. Evaluation of photoluminescence and scintillation properties of  $\text{Eu}$ -doped  $20\text{CsCl}-20\text{BaCl}_2-60\text{ZnCl}_2$  glasses by a melt quenching method / G. Ito [et al.] // *Journal of Materials Science : Materials in Electronics*. – 2021. – Vol. 32, iss. 7. – P. 8725–8732.
4. Malashkevich, G. E. Optical centers of cerium in silica gel-glasses obtained by the sol-gel process / G. E. Malashkevich // *J. Non-Cryst. Solids*. – 1995. – Vol. 188. – P. 107–117.
5. Спектрально-люминесцентные свойства и структура оптических центров  $\text{Eu}$ - и  $\text{Ce-Eu}$ -содержащих кварцевых гель-стекол / Г. Е. Малашкевич [и др.] // *ФТТ*. – 1999. – Т. 41, № 2. – С. 229–234.