



УДК 666.265.1

Е.Х. Мамаджанова, Н.В. Голубев, Г.Е. Малашкевич*, В.Н. Сигаев

Центр оптического стекла РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

*Институт физики им Б.И. Степанова НАНБ, Минск, Беларусь

ЛЮМИНЕСЦИРУЮЩИЕ СТЕКЛА В СИСТЕМАХ $RE_2O_3-Al_2O_3-B_2O_3$ (RE=Er, Sm, La)

In the present work the possibility of glass synthesis in $RE_2O_3-Al_2O_3-B_2O_3$ systems containing erbium, samarium and lanthanum oxides has been explored and transparent glasses obtained. Their crystallization behavior and spectral-luminescent properties have been examined. The glass containing 1 mol. % Sm_2O_3 is proposed to be promising as an active element of laser transformers of blue and violet radiation in the orange-red diapason of the spectrum.

Исследована возможность получения стекол в алюмооборатной системе с добавками оксидов эрбия, самария и лантана. Получены прозрачные стекла, изучены их кристаллизационные и спектрально-люминесцентные стекла. Предложено стекло, содержащее 1 мол.% оксида самария, перспективное в качестве активного элемента лазерных преобразователей синего и фиолетового излучения в оранжево-красную область спектра.

Концентрационное тушение люминесценции является одной из основных причин, ограничивающих содержание активатора в стекле. Согласно [1] сегрегация редкоземельного элемента (РЗЭ) в кварцевых стеклах, вызывающая тушение люминесценции, становится заметной уже при его концентрации порядка 0,1 мол. %. В промышленных фосфатных Er-Yb стеклах концентрация активатора Er^{3+} составляет примерно ту же величину - 10^{19} см^{-3} (~0.1 мол.% Er_2O_3). Известно множество исследований люминесценции эрбий-содержащих стекол в различных системах (фосфатных, боратных, алюмосиликатных, германатных, теллуридных, оксифторидных и др.), однако проблема минимизации концентрационного тушения люминесценции еще далека от своего решения.

Особый интерес в связи с изложенным выше представляют стекла в системе $Re_2O_3-Al_2O_3-B_2O_3$. Вблизи границы области стеклообразования этой системы [2] лежит точка, соответствующая стехиометрии хантитоподобного кристалла $ReAl_3(BO_3)_4$, особенностью структуры которого является очень большое расстояние между РЗ ионами (порядка 0,7 нм) за счет отсутствия общих ионов кислорода между их координационными полиэдрами. Сохранение в той или иной степени хантитоподобного ближнего порядка в стеклах способствовало бы подавлению сегрегации РЗЭ в стеклообразной матрице.

Данная работа представляет собой начальную стадию исследований особенностей синтеза, кристаллизации, физико-химических свойств и люминесценции алюмооборатных стекол, содержащих различные РЗ активаторы. Она посвящена системам $RE_2O_3-Al_2O_3-B_2O_3$ (RE=Er, Sm, La).

В качестве исходных компонентов для варки стекол использовали Er_2O_3 (осч), Sm_2O_3 (осч), $La_2O_3 \cdot 3H_2O$ (хч), $Al(OH)_3$ (чда), H_3BO_3 (хч). Варку стекол проводили в электрических лабораторных печах сопротивления в платиновых тиглях при температуре 1300°C. Расплав выливали на металлическую плиту.

Система $Er_2O_3-Al_2O_3-B_2O_3$. На первом этапе изучали стекла составов, близких к составу кристалла $ErAl_3(BO_3)_4$, сохраняя отношение



$\text{Er}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3=1/3$ и увеличивая содержание стеклообразователя V_2O_5 от 75 до 95 мол. %. Расплавы при выработке кристаллизовались, и во всех стеклах выделялась фаза $\text{Al}_4\text{V}_2\text{O}_9$ (JCPDS 79-1477). Получить прозрачные стекла, сохранив соотношение $\text{Er}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1/3$, не удалось.

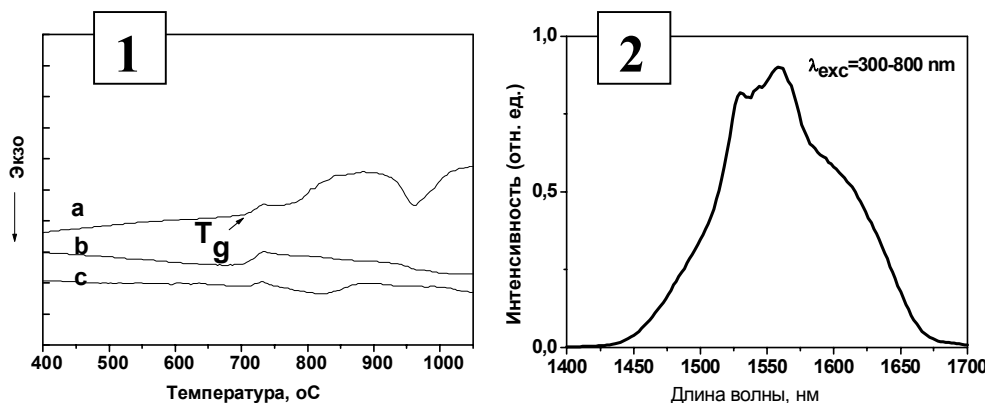


Рис. 1. Кривые ДТА стекла $15\text{Er}_2\text{O}_3:15\text{Al}_2\text{O}_3:70\text{V}_2\text{O}_5$: а – порошок; б, с – монолитные образцы (исходный и термообработанный при T_g в течение 10 ч.

Рис. 2. Спектр люминесценции порошка стекла $15\text{Er}_2\text{O}_3:15\text{Al}_2\text{O}_3:70\text{V}_2\text{O}_5$

Значительно улучшить стеклообразующую способность расплава удалось, уменьшив содержание Al_2O_3 за счет увеличения Er_2O_3 , и для состава $15\text{Er}_2\text{O}_3:15\text{Al}_2\text{O}_3:70\text{V}_2\text{O}_5$ получены прозрачные пластины стекла. По кривым ДТА этого стекла (рис. 1) определена температура стеклования ($T_g=705^\circ\text{C}$).

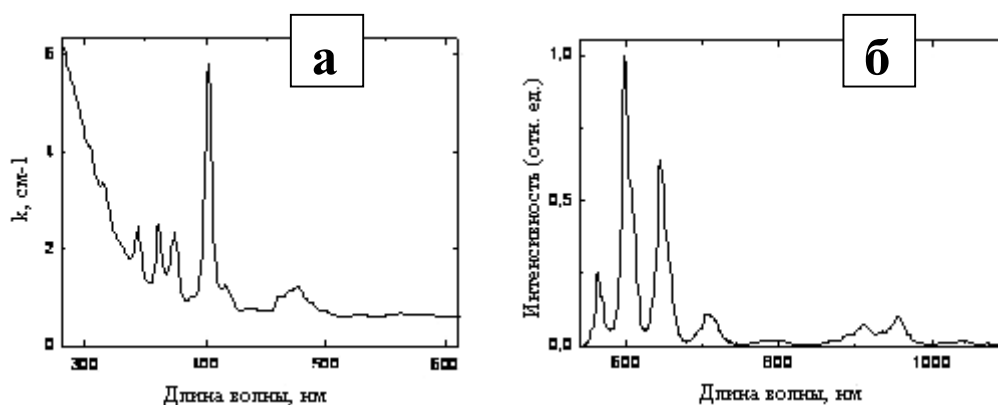


Рис. 3. Спектры (а) поглощения и (б) люминесценции стекла $1\text{Sm}_2\text{O}_3:14\text{La}_2\text{O}_3:15\text{Al}_2\text{O}_3:70\text{V}_2\text{O}_5$.

В области температур $940-980^\circ\text{C}$ на кривой ДТА порошкового образца наблюдается широкий экзотермический пик, обусловленный поверхностной кристаллизацией (рис.1,а) фаз ErBO_3 (JCPDS 74-1935) и $\text{ErAl}_3(\text{BO}_3)_4$ (JCPDS). На кривых ДТА монолитных образцов (рис.1, б и с) признаков кристаллизации не обнаруживается даже после предварительной термообработки при T_g . Из спектра на рис. 2 видно, что данное стекло обнаруживает люминесценцию на длине волны 1,54 мкм, соответствующую переходу $^4\text{I}_{13/2}$



— ${}^4I_{15/2}$. Отличительной чертой полосы при 1,54 мкм является ее большая полуширина – более 100 нм, превышающая аналогичные значения для фосфатных, теллуридных и борогерманатных стекол. Дальнейшие исследования будут направлены на модифицирование состава стекол катионами близкого к эрбию ионного радиуса с целью подавления эффекта концентрационного тушения и увеличения расстояния Er-Er за счет сортового беспорядка.

Система $Sm_2O_3-La_2O_3-Al_2O_3-B_2O_3$. Получены стекла составов $xSm_2O_3(15-x)La_2O_315B_2O_370B_2O_3$ (мол. %), где $x=0.1 - 4$, люминесцирующие в оранжево-красной области спектра. Стекла характеризуются высоким квантовым выходом люминесценции ($\eta=95\%$ и 38% при 0,1 и 1 мол. % Sm_2O_3 соответственно), относительно высокими коэффициентами ветвления люминесценции в потенциальных «лазерных» переходах ${}^5G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{7/2}$ ($\lambda_{max} \approx 603$ нм) и ${}^5G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{9/2}$ ($\lambda_{max} \approx 650$ нм) и значительными эффективными ширинами полос. Из спектра поглощения (рис. 3а) видно, что люминесценцию такого стекла можно эффективно возбуждать при $\lambda \approx 402$ и 470 нм. Поскольку стекло состава $1Sm_2O_314La_2O_315B_2O_370B_2O_3$ характеризуется слабым концентрационным тушением люминесценции и значительным линейным коэффициентом поглощения излучения накачки в абсорбционных полосах активатора при $\lambda \approx 402$ и 470 нм, оно перспективно в качестве активного элемента при создании лазерных преобразователей синего и фиолетового излучения в оранжево-красную область спектра [3].

Библиографические ссылки

1. Kholodkov A.V. Er³⁺ ions luminescence in non-fused silicate glasses fabricated by SPCVD/ Kholodkov A.V., Golant K.M. // Optical Materials, 2005. V. 27. Issue 6. P. 1178-1186
2. Chakraborty I.N. Glass formation, properties and structure of Y₂O₃-Al₂O₃-B₂O₃ glasses/ Chakraborty I.N., Rutz H.L., Day D.E. // Journal of Non-Crystalline Solids, 1986. 84. P. 86-92
3. Люминесцирующее стекло / Г.Е.Малашкевич, А.Г.Малашкевич, В.Н.Сигаев, Н.В. Голубев, Е.Х. Мамаджанова, П.Д. Саркисов. Заявка на изобретение № 20091654 от 23.11.2009.

УДК 666.9.017

М.М. Морева, Л.И. Сычева

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

АРМИРОВАНИЕ ПОРТЛАНДЦЕМЕНТА СМЕШАННЫМИ ВОЛОКНАМИ

The purpose of the given work is to produce and to study hybrid fibre systems and polymer-cement matrices. It is established, that the improvement in the properties by the combination of the fibres and the polymer latex exceeded the cumulative improvement induced by each of these alone.