

УДК 666.1.001.5: 666.266.6.016.2

Е. С. Игнатьева^{1*}, Н. В. Голубев¹, К. В. Деревяго¹, Л. З. Усманова², В. Н. Сигаев¹, Р. Лоренци³, А. Азарбод³, А. Палеари³¹ Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия, 125480 Москва, ул. Героев Панфиловцев, 20² Филиал Уфимского государственного нефтяного технического университета, Октябрьский, Россия, 452620 Республика Башкортостан, г. Октябрьский, ул. Девонская, 54а³ Университет Милана-Биккока, Милан, Италия

I-20125 Milano, Italy, Via R. Cozzi 53

* e-mail: elena_ign85@mail.ru

АКТИВИРОВАННЫЕ ИОНАМИ ГАДОЛИНИЯ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ СТЕКЛА СИСТЕМЫ $\text{Li}_2\text{O-Na}_2\text{O-Ga}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-GeO}_2$ **Аннотация**

Установлено, что при возбуждении активированных Gd^{3+} наноструктурированных стекол системы $\text{Li}_2\text{O-Na}_2\text{O-Ga}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-GeO}_2$ светом в области энергий фундаментального поглощения осуществляется безызлучательная передача энергии возбуждения от наночастиц Ga_2O_3 к ионам Gd^{3+} , с которой конкурирует сине-зеленое свечение, обусловленное собственными дефектами Ga_2O_3 .

Ключевые слова: УФ-свечение, нанокристаллы, $\gamma\text{-Ga}_2\text{O}_3$, ионы Gd^{3+} , безызлучательная передача энергии.

Редкоземельные ионы являются наиболее используемыми активаторами, среди которых для разработки твердотельных УФ лазеров особое внимание привлекает Gd^{3+} . Среди ионов лантаноидной группы Gd^{3+} отличается наибольшим энергетическим зазором ($\sim 32000 \text{ см}^{-1}$) между первым возбужденным уровнем ${}^6\text{P}_{7/2}$ и его основным состоянием ${}^8\text{S}_{7/2}$. Это позволяет рассматривать данный ион в качестве подходящего активатора при создании источников УФ излучения с длиной волны $\sim 313 \text{ нм}$ [1]. Интенсивность излучения редкоземельного иона можно повысить путем безызлучательной передачи ему энергии от донора с высоким эффективным сечением поглощения, что позволяет использовать удобные твердотельные источники накачки (например, компактные лазерные диоды). В качестве донора могут выступать нанокристаллы $\gamma\text{-Ga}_2\text{O}_3$, образующиеся при

термообработке малощелочных галлиевосиликогерманатных стекол [2-7]. Безызлучательный перенос энергии от $\gamma\text{-Ga}_2\text{O}_3$ к ионам Gd^{3+} возможен при вхождении этих ионов в кристаллическую фазу и/или при их локализации вблизи выделившихся нанокристаллов.

Нами были синтезированы допированное 0,1 мол.% Gd_2O_3 (далее Ge35-0,1) и недопированное (далее Ge35) стекла состава $7,5\text{Li}_2\text{O-2,5Na}_2\text{O-20,0Ga}_2\text{O}_3\text{-35,0SiO}_2\text{-35,0GeO}_2$ (мол.%). Рентгенофазовый анализ показал, что добавка Gd_2O_3 не изменяет природу первично кристаллизующейся фазы (рис. 1А). Обработка синтезированных стекол в области температур экзотермического пика (рис. 1Б) приводит к выделению нанокристаллов $\gamma\text{-Ga}_2\text{O}_3$ (рис. 1А) с областью когерентного рассеяния менее 10 нм, ориентировочно оцененной по формуле Шеррера.

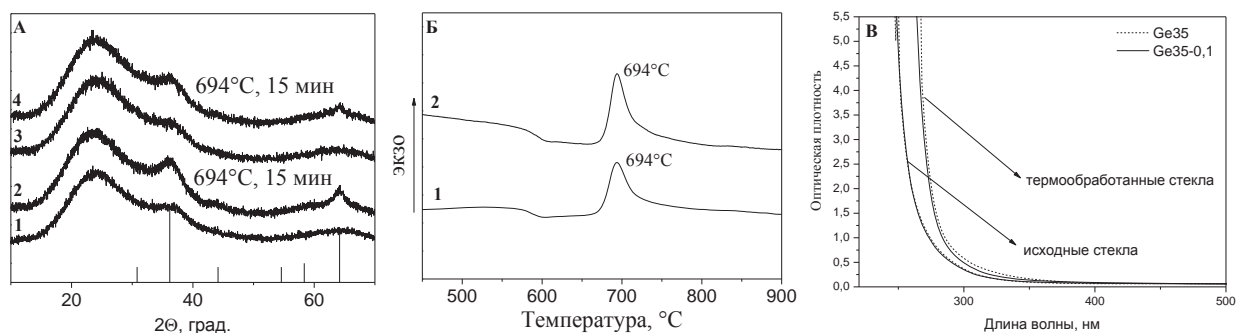


Рис. 1. А – Рентгенограммы порошков стекол состава Ge35 (1, 2) и Ge35-0,1 (3, 4): 1) и 3) – исходные, 2) и 4) термообработанные и штрих-диаграмма $\gamma\text{-Ga}_2\text{O}_3$ (ICDD PDF2 № 00-020-0426). Б – Кривые ДСК монолитных образцов стекол состава: 1) – Ge35, 2) – Ge35-0,1. В – Спектры светоослабления исходных и термообработанных стекол состава Ge35 и Ge35-0,1 (толщина образцов 0,07 см)

Добавка Gd_2O_3 не влияет на положение края оптического поглощения изученных стекол (рис. 1В). Смещение этого края в сторону больших длин волн после термообработки стекол Ge35 и Ge35-0,1

обусловлено изменением состава исходных фазовых неоднородностей [7] и приближением его к составу нанокристаллов $\gamma\text{-Ga}_2\text{O}_3$.

Спектры люминесценции (СЛ) регистрировали с временным разрешением, т.е. без задержки от начала возбуждения и с задержкой в 150 мкс. Это позволило зафиксировать как долгоживущую (мс) люминесценцию ионов Gd^{3+} , так и короткоживущую (мкс) люминесценцию, обусловленную собственными дефектами фазы γ -

Ga_2O_3 (рис. 3). Спектры возбуждения люминесценции (СВЛ) регистрировали на длинах волн 313 ($\Delta\lambda = 1,5$ нм) или 460 нм ($\Delta\lambda = 5$ нм), которые представляют основные полосы свечения Gd^{3+} и нанокристаллов γ - Ga_2O_3 , соответственно. СЛ были получены при возбуждении на длине волны 250 или 275 нм ($\Delta\lambda = 5$ нм).

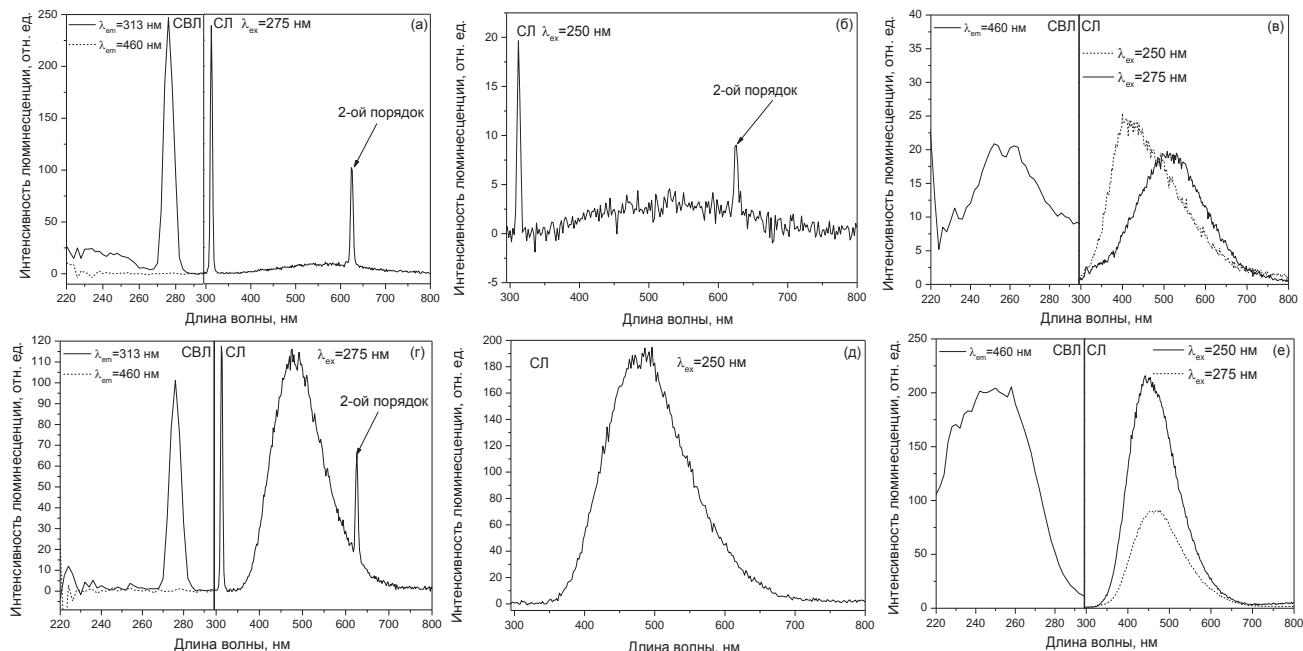


Рис. 3. Спектры люминесценции (СЛ) и ее возбуждения (СВЛ) исходного (а-в) и термообработанного (г-е) стекло состава Ge35-0,1. Спектры а, б, г, д получены с задержкой в 150 мкс и временным окном регистрации 50 мс. Спектры в и е получены без временной задержки.

На СВЛ ионов Gd^{3+} в исходном стекле присутствуют две компоненты: интенсивная узкая, обусловленная внутрицентральной полосой поглощения Gd^{3+} (275 нм), и широкая, расположенная при более коротких длинах волн, характерных для возбуждения люминесценции фазы γ - Ga_2O_3 . Наличие широкой полосы указывает на безызлучательный перенос энергии от нанонеоднородностей к ионам Gd^{3+} (рис. 3а). Подтверждением этому служат СЛ

исходного стекла при возбуждении на 250 нм, где наблюдается полоса (~313 нм), присущая ионам Gd^{3+} (рис. 3б). Термообработанное стекло Ge35-0,1 демонстрирует только синее-зеленое свечение при возбуждении на 250 нм (рис. 3д, е) даже с задержкой в 150 мкс от начала возбуждения (рис. 3д). Это свидетельствует о том, что люминесценция в синее-зеленой области спектра успешно конкурирует с безызлучательным переносом энергии от нанокристаллов к ионам Gd^{3+} .

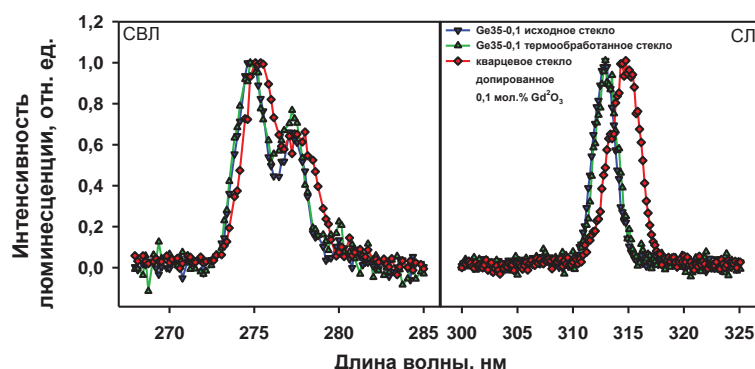


Рис. 4. Нормированные спектры люминесценции (СЛ) и ее возбуждения (СВЛ) исходного и термообработанного стекло Ge35-0,1 и кварцевого стекла, допированного 0,1 мол.% Gd_2O_3

Смещение полос в область больших энергий и их сужение на СЛ и СВЛ ионов Gd^{3+} в галлиевосиликогерманатных стеклах по сравнению с кварцевым стеклом (рис. 4) указывают на повышение силы кристаллического поля вокруг активатора,

свидетельствуя о вхождении ионов Gd^{3+} в нанокристаллы γ - Ga_2O_3 .

Приведенные данные показывают, что для дальнейшего повышения эффективности люминесценции ионов Gd^{3+} в малощелочных галлиевосиликогерманатных стеклах необходимо

подавление конкурирующего с безызлучательным переносом энергии возбуждения сине-зеленого свечения, например, за счет снижения количества собственных дефектов фазы γ -Ga₂O₃.

Работа поддержана Министерством образования и науки РФ (гранты МК-1398.2014.3 и 14.Z50.31.0009).

Игнатъева Елена Сергеевна к.х.н., ассистент кафедры химической технологии стекла и ситаллов РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва

Голубев Никита Владиславович к.х.н., доцент кафедры химической технологии стекла и ситаллов РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва

Деревяго Кристина Владиславовна студентка кафедры химической технологии стекла и ситаллов РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва

Лилиана Зуфаровна Усманова к.х.н., доцент кафедры информационных технологий, математики и естественных наук филиала УГНТУ, Россия, Октябрьский

Сигаев Владимир Николаевич д.х.н., заведующий кафедрой химической технологии стекла и ситаллов РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва

Арецу Азарбод аспирантка Университета Милана-Биккока, Милан, Италия

Роберто Лоренци научный сотрудник Университета Милана-Биккока, Милан, Италия

Альберто Палеари профессор Университета Милана-Биккока, Милан, Италия

Литература

1. C. Cao, W. Qin, J. Zhang, Y. Wang, P. Zhu, G. Wei, G. Wang, R. Kim, and L. Wang. Ultraviolet upconversion emissions of Gd³⁺. *Optics Letters* 33 (2008) 857.

2. Н.В. Голубев, В.И. Савинков, Е.С. Игнатъева, С.В. Лотарев, П.Д. Саркисов, В.Н. Сигаев, Л.И. Булатов, В.М. Машинский, В.Г. Плотниченко, Е.М. Дианов. Активированные никелем галлийсодержащие стекла, люминесцирующие в ближнем ИК-диапазоне спектра. *Физика и химия стекла* Т. 36, №6, 2010, С. 835.

3. V.N. Sigaev, N.V. Golubev, E.S. Ignat'eva, V.I. Savinkov, M. Campione, R. Lorenzi, F. Meinardi and A. Paleari. Nickel-assisted growth and selective doping of spinel-like gallium oxide nanocrystals in germano-silicate glasses for infrared broadband light emission. *Nanotechnology* 23 (2012) 015708 (7pp)

4. V.N. Sigaev, N.V. Golubev, E.S. Ignat'eva, B. Champagnon, D. Vouagner, E. Nardou, R. Lorenzi and Alberto Paleari. Native amorphous nanoheterogeneity in gallium germanosilicates as a tool for driving Ga₂O₃ nanocrystal formation in glass for optical devices. *Nanoscale* 5 (2013) 299.

5. Н.В. Голубев, Е.С. Игнатъева, Р. Лоренци, А. Палеари, В.Н. Сигаев. Широкополосная люминесценция в наноструктурированных стеклах. *Стекло и керамика* 4 (2013) 14.

6. V.N. Sigaev, N.V. Golubev, E.S. Ignat'eva, A. Paleari and R. Lorenzi. Light-emitting Ga-oxide nanocrystals in glass: a new paradigm for low-cost and robust UV-to-visible solar-blind converters and UV emitters. *Nanoscale* 6 (2014) 1763.

7. A. Paleari, V.N. Sigaev, N.V. Golubev, E.S. Ignat'eva, S. Bracco, A. Comotti, A. Azarbod, R. Lorenzi. Crystallization of nanoheterogeneities in Ga-containing germanosilicate glass: Dielectric and refractive response changes. *Acta Materialia* 70 (2014) 19.

Ignat'eva Elena Sergeevna^{1*}, *Golubev Nikita Vladislavovich*¹, *Kristina Vladislavovna Derevyago*¹, *Liliana Zufarovna Usmanova*², *Vladimir Nikolaevich Sigaev*¹, *Arezou Azarbod*³, *Roberto Lorenzi*³, *Alberto Paleari*³

¹ D.I. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia.

² Branch of Ufa State Petroleum Technological University in Oktyabrsky Citi, Russia

³ University of Milano-Bicocca, Milan, Italy

* e-mail: elena_ign85@mail.ru

NANOSTRUCTURED Li₂O-Na₂O-Ga₂O₃-SiO₂-GeO₂ GLASS DOPED WITH Gd³⁺

Abstract

Excitation of the Gd³⁺-doped nanostructured glasses in the range of fundamental absorption edge leads to energy transfer of electronic excitation from Ga₂O₃ nanoparticles to Gd³⁺ ions. This energy transfer is strongly competitive with intrinsic emission of Ga₂O₃ in blue-green region.

Key words: UV emission, nanocrystals, γ -Ga₂O₃, Gd³⁺, energy transfer.