

Исследование спектральных свойств калиево-алюмоборатных стекол, легированных хромом

© Д.А. Агафонова, А.Н. Бабкина[✉], К.С. Зырянова, А.И. Игнатъев,
Н.В. Никоноров, К.В. Орешкина

Университет ИТМО,
Санкт-Петербург, Россия

[✉] E-mail: babkina.anastasya@bk.ru

Исследованы спектральные свойства калиево-алюмоборатных стекол, активированных разной концентрацией соединений трехвалентного хрома. Определены температуры стеклования состава (434°C) и объемной кристаллизации матрицы стекла (600°C). Термообработка стекла при температуре кристаллизации приводит к появлению интенсивных узких полос люминесценции в области 685–715 nm, что связано с выделением в матрице стекла кристаллической фазы $\text{LiAl}_7\text{B}_4\text{O}_{17}:\text{Cr}^{3+}$, в которой хром занимает позиции в высокосимметричном октаэдрическом окружении. Концентрационные зависимости времени жизни и квантового выхода показали наличие концентрационного тушения люминесценции при увеличении содержания хрома в стекле от 0.05 до 0.2 mol%. Максимальное значение квантового выхода составило 30%.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-33-00780.

DOI: 10.21883/FTT.2019.05.47594.31F

1. Введение

На данный момент наиболее распространенные источники энергии в мире основаны главным образом на легкодоступном ископаемом органическом топливе (нефть и газ), запасы которого быстро уменьшаются. Нет никаких сомнений в том, что экологически чистая и безопасная солнечная энергия является одним из решений энергетической проблемы. При этом актуальной задачей становится разработка надлежащих методов накопления, хранения и преобразования солнечного света. Первой реализацией этих методов было преобразование солнечной энергии в тепловую [1]. Затем было освоено преобразование солнечной энергии в электрический ток [2,3] или энергию химических реакций [4]. Концентрация солнечного света на устройствах фотовольтаики (например, на основе GaAs) изначально производилась с помощью параболических зеркал или линз Френеля. Конструкция и принцип работы плоских солнечных концентраторов на базе люминесцентных материалов впервые были предложены в работе [5]. В работах [6–8] в качестве люминесцентного вещества были использованы органические красители, которые обладали хорошими характеристиками в плане преобразования солнечной энергии, но не были стабильны в долгосрочной перспективе. В связи с этим, начиная с 1970-х годов, стали активно развиваться люминесцентные солнечные концентраторы (ЛСК) на основе неорганических стекол с люминесцентными допантами: ионами редкоземельных элементов (РЗИ) [9–12] и ионами переходных металлов (в основном, хрома и марганца) [11,13–16].

Люминесценция ионов переходных металлов обусловлена внутрифигурными $d-d$ -переходами и приходится на видимую область спектра, что делает такие

материалы перспективными для использования в ЛСК. Преимущество переходных металлов перед РЗИ заключается в том, что силы осцилляторов первых выше, а полосы поглощения и люминесценции имеют большую спектральную ширину. Последнее связано с более сильным взаимодействием иона с окружающим полем лигандов [17], что приводит к расщеплению уровней, с которых осуществляются излучательные переходы.

Известно, что ионы трехвалентного хрома в стеклах обладают двумя широкими полосами поглощения, связанными со спин-разрешенными переходами $^4A_2-^4T_1$ (порядка 23000 cm^{-1}) и $^4A_2-^4T_2$ (около 16000 cm^{-1}). В щелочносиликатных стеклах коэффициент молярной экстракции второй полосы составляет около $20\text{ mol}^{-1}\text{ cm}^{-1}$ [18]. Эти полосы относятся к ионам Cr^{3+} , находящимся в низкосимметричном поле лигандов, для которого уровень 4T_2 лежит ниже первого дублета 2E . Во всех позициях с низкосимметричным окружением люминесценция ионов Cr^{3+} при комнатной температуре состоит из широкой бесструктурной полосы в ближней инфракрасной области вследствие колебательно-уширенного перехода $^4T_2-^4A_2$. В зависимости от состава стекла максимум такого спектра варьируется в диапазоне 750–850 nm [19,20] при возбуждении излучением с длиной волны 453 nm. При этом максимальный квантовый выход люминесценции ионов хрома был получен для щелочносиликатных стекол и составил 17.5% [19].

Внедрение ионов хрома в высокосимметричное окружение приводит к появлению интенсивных полос люминесценции, связанных с переходами $^2E-^4A_2$, которые можно наблюдать в кристаллах рубина [21] и алемандрита [22]. Таким образом, улучшения люминесцентных характеристик ионов хрома можно добиться путем введения ионов в матрицу стеклокристаллических материалов (стеклокерамик), которые объединяют достоинства

стекол и кристаллов. Стеклокерамика, в которой Cr (III) будет сконцентрирован в кристаллитах, распределенных в аморфной матрице и имеющих размеры, меньшие длины волны видимого излучения, будет прозрачной в видимой области спектра и при этом обладать высокой квантовой эффективностью.

В работе [23] показаны основные принципы синтеза стеклокерамик на основе боратного стекла, активированного ионами хрома. Полученные стекла были прозрачны в видимом диапазоне, имели квантовый выход люминесценции порядка 30–50% и были признаны перспективными для использования в волоконных усилителях в системах передачи информации, в лазерных биомедицинских системах и в люминесцентных солнечных концентраторах. Таким образом, настоящая работа посвящена исследованию спектральных свойств вышеупомянутых стекол и является логическим продолжением работы [23].

Целью настоящей работы является исследование спектральных свойств калиево-алюмоборатных стекол, активированных ионами трехвалентного хрома, в зависимости от его концентрации в матрице стекла.

2. Методика исследования

Были синтезированы стекла состава $12.5 \text{ K}_2\text{O} - 12.5 \text{ Li}_2\text{O} - 25 \text{ Al}_2\text{O}_3 - 50 \text{ V}_2\text{O}_3$ (mol%), содержащие разную концентрацию ионов хрома. Хром был введен в состав стекла в виде оксида Cr_2O_3 . Для улучшения условий образования нанокристаллов при использовании малых концентраций хрома в стекла вводились соединения сурьмы (1 mol% Sb_2O_3) и фтора (2.2 mol% $(\text{NH}_4)\text{HF}_2$). Синтез исходного стекла проходил при температуре 1400°C в корундовых тиглях с перемешиванием расплава платиновородиевой мешалкой. Отжиг стекла производился при температуре порядка $350 - 400^\circ\text{C}$. Для выявления оптимальных режимов термообработок все стекла были исследованы методом дифференциальной сканирующей калориметрии с использованием калориметра STA 449F1 Jupiter (Netzsch). Спектры поглощения регистрировались на спектрофотометре Lambda 650 в

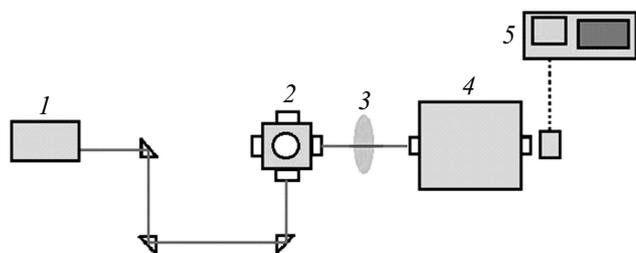


Рис. 1. Схема установки для регистрации кривых затухания люминесценции. На схеме: 1 — импульсный лазер, 2 — криостат, 3 — короткофокусный объектив, 4 — монохроматор, 5 — осциллограф.

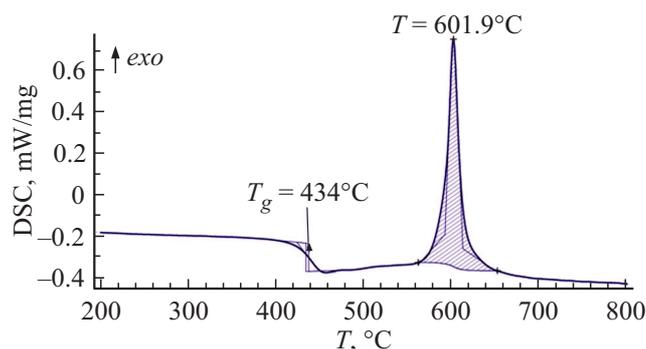


Рис. 2. Термограмма ДСК боратного стекла.

диапазоне 300–850 nm, с шагом 0.1 nm и временем интеграции 1 sec. Абсолютный квантовый выход и спектр люминесценции были измерены на установке Absolute PL Quantum Yield Measurement System (фирма Hamamatsu), включающей в себя ксеноновую лампу, монохроматор, интегрирующую сферу и спектрометр. Кривые затухания в максимуме полосы люминесценции были измерены на установке, схема которой представлена на рис. 1. Излучение импульсного лазера с длиной волны 532 nm возбуждает люминесценцию в образце, сигнал от которого регистрируется приемником, и на осциллографе наблюдается кривая затухания люминесценции.

3. Результаты исследования

В ходе исследования исходных стекол методом дифференциальной сканирующей калориметрии, была определена температура стеклования, которая составила 434°C , и температура максимума области кристаллизации, приходящаяся на 600°C (рис. 2). Изотермическая обработка исходных образцов стекла проводилась при температуре кристаллизации наноразмерной фазы в течение 2 h. В результате термообработки в матрице стекол выделилась кристаллическая фаза $\text{LiAl}_7\text{B}_4\text{O}_{17} : \text{Cr}^{3+}$ [23]. Средний размер кристаллических частиц составил порядка 20 nm.

На рис. 3, а представлены спектры поглощения боратных стекол после термообработки при $T = 600^\circ\text{C}$ в течение двух часов с разными концентрациями хрома. Спектры поглощения стекол, полученных после синтеза, содержат две широкие полосы поглощения, одна из которых расположена в области 610 nm, а вторая — в области 420 nm. Длинноволновая полоса имеет типичные признаки полосы поглощения ионов Cr^{3+} , которая соответствует переходу ${}^4\text{A}_2 - {}^4\text{F}_2$, а коротковолновая полоса соответствует высокоэнергетическому переходу ${}^4\text{A}_2 - {}^4\text{F}_1$ [24,25]. Из рис. 3, а видно, что после проведения термообработки при температуре 600°C произошел коротковолновый сдвиг максимумов полос поглощения. С увеличением концентрации хрома в стекле, интенсивность полос увеличилась.

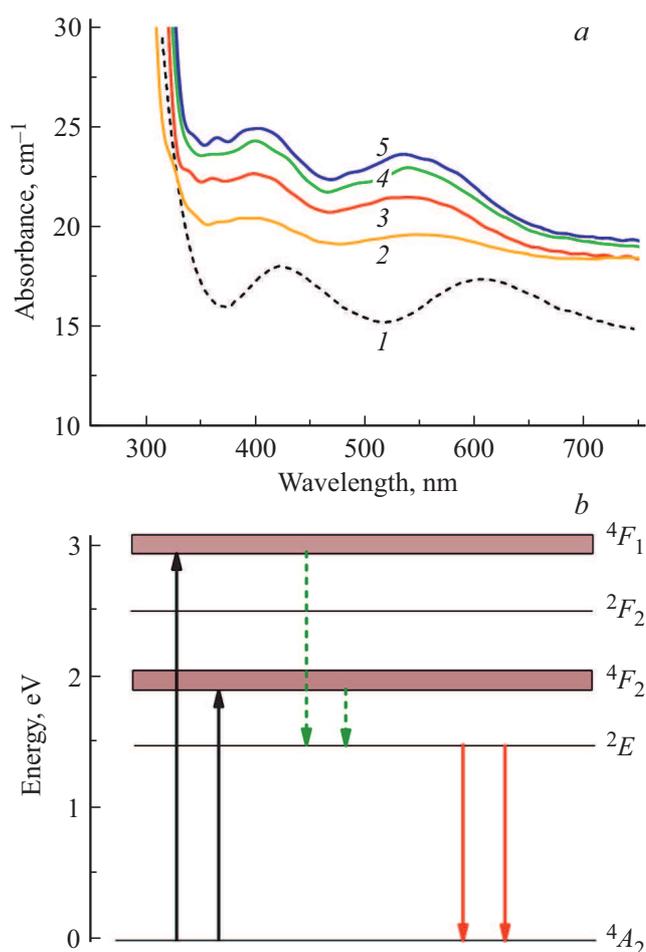


Рис. 3. *a* — спектры поглощения боратных стекол: *1* — до термообработки и после термообработки при $T = 600^\circ\text{C}$ (2 h) с разными концентрациями хрома: *2* — 0.01, *3* — 0.025, *4* — 0.05, *5* — 0.1 mol%; *b* — схема энергетических уровней ионов хрома в высокосимметричном окружении.

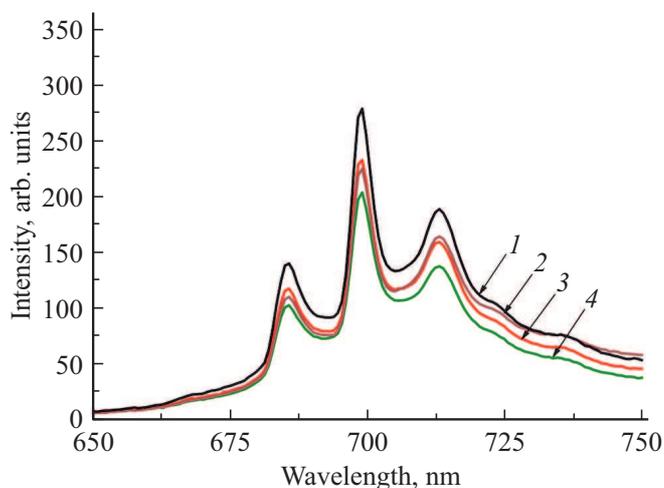


Рис. 4. Спектры люминесценции боратных стекол после термообработки при $T = 600^\circ\text{C}$ (2 h) с разными концентрациями хрома: *1* — 0.1; *2* — 0.05; *3* — 0.025 и *4* — 0.01 mol%.

Концентрационная зависимость квантового выхода люминесценции хромсодержащих боратных стекол

Концентрация Cr_2O_3 , mol%	Квантовый выход, %
0.01	28.6
0.05	29.1
0.1	30.1
0.2	23.1

На рис. 4 представлены спектры люминесценции боратных стекол с разной концентрацией хрома после термообработки при температуре 600°C . Отчетливо видно, что интенсивность люминесценции в области 700 nm возрастает с увеличением концентрации хрома. Именно в этой области спектра расположены *R*-линии объемных кристаллов, активированных трехвалентным хромом, соответствующие переходам ${}^2E - {}^4A_2$ [26,27].

В ходе исследований была получена зависимость времени жизни люминесценции от концентрации ионов хрома, вводимых в стекло в процессе синтеза. Из рис. 5 следует, что при увеличении содержания хрома в стекле от 0.025 до 0.1 mol% происходит уменьшение времени жизни на длинах волн максимумов полос люминесценции. Как можно заметить из таблицы, значения квантового выхода, начиная с 0.05 mol% хрома в стекле, уменьшаются при увеличении концентрации люминесцентных центров.

Уменьшение квантового выхода и значений времени жизни вызвано концентрационным тушением люминесценции. Это объясняется тем, что при увеличении концентрации центры возбуждения начинают мигрировать по ансамблю центров. В результате, миграция приводит к увеличению вероятности безызлучательных переходов.

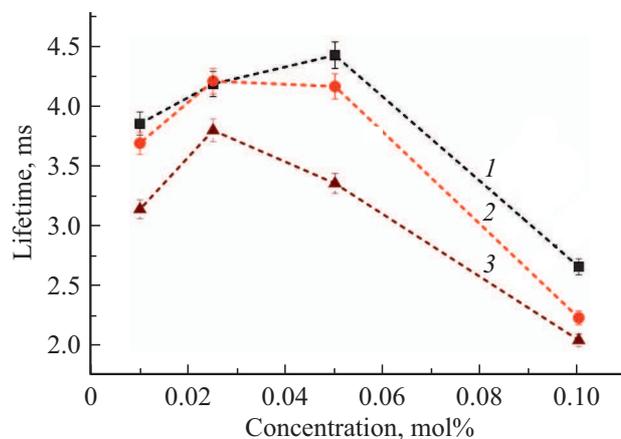


Рис. 5. Концентрационная зависимость времени жизни люминесценции боратных стекол после термообработки при $T = 600^\circ\text{C}$ (2 h) на соответствующих длинах волн: *1* — 685 nm; *2* — 700 nm; *3* — 715 nm (линии, соединяющие экспериментальные точки, представлены для лучшей визуализации результатов).

4. Заключение

В результате работы были синтезированы стекла, содержащие разную концентрацию ионов хрома, которые были термообработаны при температуре максимума области кристаллизации на кривой ДСК. Измерены спектры поглощения исходных стекол и спектры люминесценции термообработанных стекол, которые оказались схожими с люминесценцией хромсодержащих кристаллов в области R-линий, в связи с выделением после термообработки в матрице стекла кристаллической фазы $\text{LiAl}_7\text{B}_4\text{O}_{17} : \text{Cr}^{3+}$. Максимально значение квантового выхода, соответствующее концентрации хрома в стекле 0.05 mol%, составляет 30% для термообработки при 600°C длительностью два часа. Были измерены кривые затухания люминесценции хромсодержащих стекол и получена зависимость времени жизни от концентрации ионов хрома в стекле. Концентрационные зависимости времени жизни и квантового выхода показали наличие концентрационного тушения люминесценции при увеличении содержания хрома в стекле от 0.01 до 0.2 mol%.

- [24] С. Коепке, К. Wisniewski, М. Grinberg, G.H. Beall. Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc. **54**, 1725 (1998).
- [25] С. Коепке, К. Wisniewski, М. Grinberg, F. Rozploch. Analysis **14**, 11553 (2002).
- [26] А.Б. Куликин, С.П. Феофилов, Р.И. Захарченя. ФТТ **42**, 835 (2000).
- [27] А.А. Каплянский, А.Б. Куликин, С.П. Феофилов, Р.И. Захарченя, Т.Н. Василевская. ФТТ **40**, 1442 (1998).

Редактор К.В. Емцев

Список литературы

- [1] A.B. Meinel. Solar Energy Mater. Solar Cells **32**, 327 (1994).
- [2] M.A. Baldo. Opt. Eng. **20**, 887 (1981).
- [3] R.L. Hammond, C.E. Backus. Renew. Energy **5**, 268 (1994).
- [4] R. Reisfeld, C.K. Jorgensen. Struct. Bond. **49**, 1 (1982).
- [5] W.H. Weber, J. Lambe. Appl. Opt. **15**, 2299 (1976).
- [6] J.S. Batchelder, A.H. Zewail, T. Cole. Appl. Opt. **18**, 3090 (1979).
- [7] J.S. Batchelder, A.H. Zewail, T. Cole. Appl. Opt. **20**, 3733 (1981).
- [8] L.R. Wilson, B.S. Richards. Appl. Opt. **48**, 212 (2009).
- [9] R. Reisfeld, Y. Kalisky. Chem. Phys. Lett. **80**, 178 (1981).
- [10] R. Reisfeld, L. Boehm. J. Non. Cryst. Solids. **16**, 83 (1974).
- [11] A. van Die, A.J. Faber, G. Blasse, W.F. Van Der Weg. J. Phys. Chem. Solids. **47**, 1081 (1986).
- [12] G. Folcher, N. Keller, J. Paris. Solar. Energy Mater. **10**, 303 (1984).
- [13] R. Reisfeld, A. Kisilev, E. Greenberg. Chem. Phys. Lett. **104**, 2 (1984).
- [14] N. Saad, M. Haouari, A. Bulou, A. Hadi Kassiba, H. Ben Ouada. Mater. Chem. Phys. **212**, 461 (2018).
- [15] A. van Die, G. Blasse, W.F. Van Der Weg. Mater. Chem. Phys. **14**, 513 (1986).
- [16] N. Neuroth, R. Haspel. Solar. Energy Mater. **16**, 235 (1987).
- [17] C.J. Ballhausen. Q. Rev. Chem. Soc. **5**, 373 (1971).
- [18] A. Kisilev, R. Reisfeld. Sol. Energy **33**, 163 (1984).
- [19] L.J. Andrews, A. Lempicki, B.C. McCollum. J. Chem. Phys. **74**, 5526 (1981).
- [20] A. Kisilev, R. Reisfeld, E. Greenber, A. Buch, M. Ish-Shalom. Chem. Phys. Lett. **105**, 405 (1984).
- [21] D.F. Nelson, M.D. Sturge. Phys. Rev. **137**, 4A (1965).
- [22] R.C. Powell, L. Xi, X. Gang. Phys. Rev. A **32**, 2788 (1985).
- [23] А.Н. Бабкина, А.Д. Горбачев, К.С. Зырянова, Н.В. Никонов, Р.К. Нурыев, С.А. Степанов. Оптика и спектроскопия **123**, 337 (2017).