

02

Спектрально-люминесцентные свойства стекол системы (Y_{1-x}Yb_x)₂O₃–Al₂O₃–V₂O₃–SiO₂ + Cr₂O₃ + Na₂O

© Г.Е. Малашкевич¹, В.В. Ковгар¹, А.А. Романенко¹, И.И. Азарко², В.Н. Сигаев³, Н.В. Голубев³,
М.З. Зиятдинова³, Е.С. Игнатъева³, С.А. Бахрамов⁴

¹ Институт физики им. Б.И. Степанова НАН Беларуси,
220072 Минск, Республика Беларусь

² Белорусский государственный университет,
220050 Минск, Республика Беларусь

³ Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,
125047 Москва, Россия

⁴ Институт ионно-плазменных и лазерных технологий им. У.А. Арифова АН Республики Узбекистан,
100125 Ташкент, Узбекистан

e-mail: g.malashkevich@ifanbel.bas-net.by

Поступила в редакцию 03.08.2021 г.

В окончательной редакции 03.08.2021 г.

Принята к публикации 17.08.2021 г.

Синтезированы плавные иттрий-алюмооборатные стекла, легированные иттербием, кремнием, хромом и натрием. С помощью спектрально-люминесцентного и ЭПР исследований выяснено влияние матрицы на „спектроскопическое поведение“ ионов хрома и эффективность сенсibilизации ими люминесценции Yb³⁺. Установлено, что (1) хром в бесщелочных стёклах реализуется преимущественно в степени окисления Cr(III) с заметной примесью Cr(IV) и Cr(V), (2) частичное замещение Al₂O₃ либо V₂O₃ на SiO₂, а также Y₂O₃ на Yb₂O₃ в различной степени отражается на относительной концентрации оптических центров ионов хрома, (3) при введении щёлочи формируются центры Cr(VI) за счёт окисления ионов хрома с более низким зарядом и в первую очередь четырёхкоординированных Cr⁴⁺ и Cr⁵⁺, (4) основной вклад в сенсibilизацию люминесценции ионов Yb³⁺ вносят ионы Cr³⁺, а ионы Cr⁴⁺ и в меньшей степени Cr⁵⁺ играют роль тушителей люминесценции и внутреннего фильтра. Обнаружена сенсibilизация люминесценции Yb³⁺ через полосу переноса заряда в Cr(VI). В щелочном стекле, легированном Cr и Yb, при возбуждении через сенсibilизатор реализован квантовый выход люминесценции, составляющий 32%, и рассмотрены условия его повышения. Показано, что температурное тушение люминесценции Cr–Yb-содержащих стекол существенно меньше, чем Cr-содержащих.

Ключевые слова: ЭПР-спектры, ионы хрома и иттербия, квантовый выход люминесценции, сенсibilизация и тушение люминесценции.

DOI: 10.21883/OS.2022.01.51908.28-21

Введение

Стёкла, соактивированные ионами Cr³⁺ и Ln³⁺, начали интенсивно исследоваться с начала 80-х годов прошлого века, когда было предложено использовать их в качестве люминесцентных концентраторов солнечного излучения [1] и обнаружено существенное повышение эффективности генерации накачиваемых лампами эрбиевых лазеров на Yb–Er-содержащих стёклах при дополнительной соактивации ионами Cr³⁺ [2–4]. Хотя с появлением полупроводниковых источников селективной накачки интерес к использованию последних для сенсibilизации люминесценции „лазерных“ ионов радикально упал, интенсивность исследований Cr- и Cr–Ln-содержащих оптических материалов практически не снизилась. Причина такой ситуации нам видится в высоком „спектроскопическом потенциале“ ионов хрома, обусловленном возможностью существенного влияния состава, структуры и условий синтеза матрицы на

зарядовое состояние этих ионов и их спектры [5–10], в стремлении получения на них перестраиваемой генерации, а также перспективном для лазеров с солнечной накачкой [11] и указанных выше люминесцентных концентраторов сочетании широких полос поглощения в УФ и видимой областях спектра и люминесценции в красной и ближней ИК. Особый интерес, по нашему мнению, представляет исследование природы оптических центров хрома и процессов сенсibilизации ими люминесценции ионов Ln³⁺ в иттрий-алюмооборатных стёклах с составом вблизи стехиометрии хантита, обеспечивающих минимальное расстояние между редкоземельными ионами ≈ 6.7 Å [12], что способствует пониженному концентрационному тушению их люминесценции и радикальному ослаблению кооперативных взаимодействий. В частности, недавно [13] было установлено, что квантовый выход люминесценции ионов Yb³⁺ в таких стёклах, не подвергнутых принудительной дегидратации, составляет ≈ 80% при концентрации Yb₂O₃, равной 0.5 mol%, и

снижается до $\approx 60\%$ при увеличении последней до 2 mol%. Учитывая возможность стабилизации ионов хрома в кварцевых стёклах в состоянии Cr^{5+} , проявляющем достаточно интенсивную широкополосную люминесценцию в красной области спектра [9,10,14,15], в настоящей работе была поставлена задача исследовать влияние дополнительного введения кремнезёма и щелочных оксидов на спектрально-люминесцентные свойства хантитоподобных стекол, соактивированных ионами хрома и иттербия.

Эксперимент

Исследуемые стекла синтезировались путём плавления шихты в лабораторной печи сопротивления с SiC нагревателями в платиновом тигле при $T \approx 1480^\circ\text{C}$ на воздухе в течение 60 min. В качестве исходных компонентов использовали Y_2O_3 (осч), $\text{Al}(\text{OH})_3$ (чда), H_3BO_3 , Yb_2O_3 (осч), аморфный SiO_2 (осч), Cr_2O_3 (хч), Na_2CO_3 (хч). Плотность синтезированных стекол (ρ) определялась методом гидростатического взвешивания, показатель преломления (n) измерялся на рефрактометре Аббе NAR-3T при $\lambda = 589.3 \text{ nm}$, а относительная концентрация примесных OH^- -групп оценивалась по пиковой величине коэффициента поглощения в области основного колебания связи O–H (k_{OH}), которая определялась по методике [13]. Данные параметры и составы (по шихте) синтезированных стёкол сведены в табл. 1.

Исследование электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) проводилось на спектрометре E-112 (Varian, USA), работающем в X-диапазоне при комнатной температуре. Концентрация парамагнитных центров определялась методом сравнения с эталоном, в качестве которого использовался аттестованный образец угольного порошка с определенной концентрацией центров, g -фактор определялся по известным значениям g -факторов эталонных линий в спектре ЭПР ионов Mn^{2+} в порошке MgO и прямыми измерениями частоты СВЧ излучения и величины напряженности магнитного поля в условиях резонанса.

Спектры светоослабления (ССО) синтезированных стекол записывались на спектрофотометре Cary-500 (Varian, USA-Australia), а спектры люминесценции (СЛ) и возбуждения люминесценции (СВЛ) — на спектрофлуориметре Fluorolog-3 (HORIBA Scientific, USA). В качестве детектора в измерениях СВЛ в УФ и видимой области спектра использовался Пельтье-охлаждаемый ФЭУ PPD-850 (HORIBA Scientific), в ближней ИК области спектра — охлаждаемый жидким азотом ФЭУ R5509-73 (Hamamatsu, Japan). Для регистрации СЛ в видимой области спектра и до 1050 nm использовалась Пельтье-охлаждаемая кремниевая ПЗС-матрица Sincerity (HORIBA Scientific). Полученные СЛ и СВЛ исправлялись с учетом спектральной чувствительности системы регистрации и распределения спектральной плотности возбуждающего излучения соответственно

и выражались в виде зависимости числа квантов на единичный интервал длин волн ($dN/d\lambda$) от λ .

Квантовый выход люминесценции (η) определялся по хорошо известной методике с помощью соотношения

$$\eta = \eta_{et} S_x A_{et} I_x n_x^2 / S_{et} A_x I_{et} n_{et}^2, \quad (1)$$

где S — площадь под СЛ; A — поглощение образца в %; I — „квантовая“ интенсивность возбуждающего света; индексы „ x “ и „ et “ относятся к испытываемому образцу и эталону соответственно. В качестве эталона использовалось паспортизированное неодимовое стекло ГЛС-2 с абсолютным квантовым выходом люминесценции 67% и показателем преломления 1.526 при $\lambda = 589 \text{ nm}$.

Для измерения кинетики затухания люминесценции в качестве источника возбуждения использовался импульсный светодиод SpectralLED-390 (HORIBA Scientific) с длиной волны излучения 389 nm и длительностью импульса по полуширине 50 μs . Регистрация осуществлялась при $\lambda_{\text{reg}} = 976 \text{ nm}$ с помощью ФЭУ R5509-73. Полученные кривые аппроксимировались двумя экспонентами в программе DAS6 (HORIBA Scientific):

$$F(t) = A + B_1 e^{-t/\tau_1} + B_2 e^{-t/\tau_2}, \quad (2)$$

где процентный вклад каждой из компонент (по интенсивности) рассчитывался как

$$B_i = B_i / (B_1 + B_2), \quad (3)$$

а среднее время жизни определялось по формуле

$$\langle \tau \rangle = B_1 \tau_1 + B_2 \tau_2. \quad (4)$$

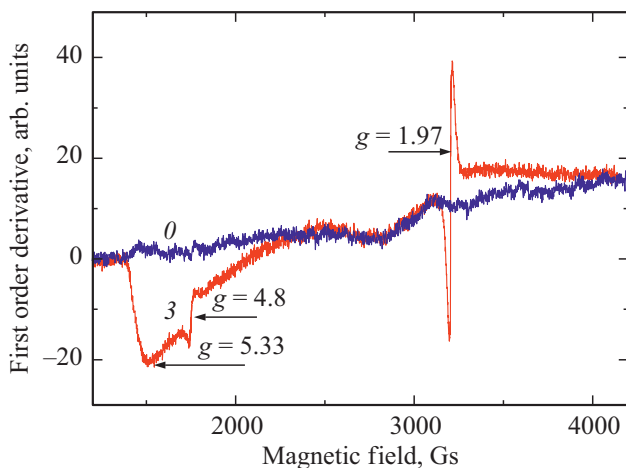
Температурные измерения проводились с помощью термостатируемого кюветного держателя Luma 40S (Quantum Northwest, USA) в кварцевой кювете, заполненной дистиллированной водой. Временной интервал между измерениями обеспечивал выравнивание температуры последней и образца.

Результаты

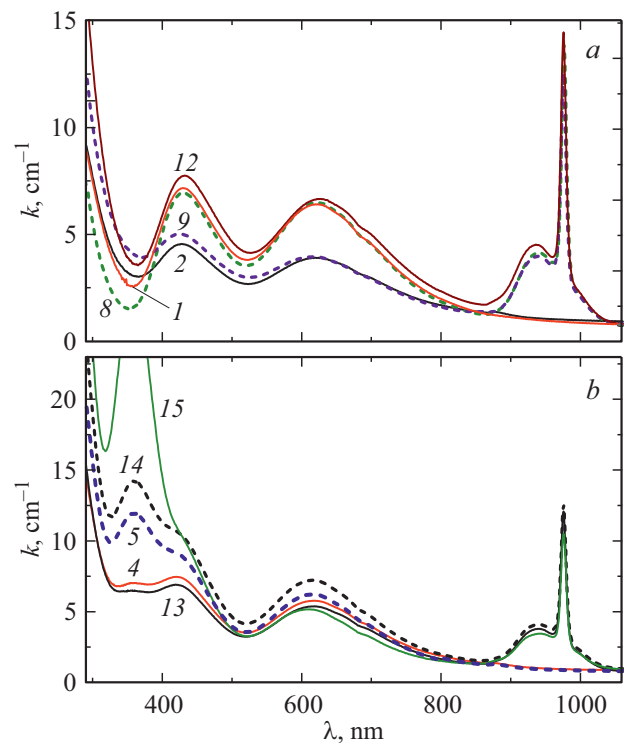
На рис. 1 приведены ЭПР-спектры стекла состава (mol%) $9.5\text{Y}_2\text{O}_3 - 0.5\text{Yb}_2\text{O}_3 - 30\text{Al}_2\text{O}_3 - 60\text{B}_2\text{O}_3 + 5\text{Na}_2\text{O}$ (кривая 0) и образца 3. Здесь и ниже номера кривых соответствуют номерам образцов стекол в табл. 1. Видно, что Cr-содержащее стекло характеризуется относительно узкими сигналами при $g \approx 1.97$ и 4.8 и широким при $g \approx 5.33$. Перечисленные сигналы наблюдаются в спектрах всех стекол, приведенных в табл. 1, различаясь главным образом относительными интенсивностями и спектральной шириной сигнала при $g \approx 4.8$. Экспериментальные значения g -фактора, ширины (ΔH) и относительной интенсивности (I) сигналов, а также парциальной концентрации спинов (N_i) для стекол с одинаковой концентрацией Cr_2O_3 (0.2 mass%) сведены в табл. 2. Как видно из

Таблица 1. Составы синтезированных стекол, их плотность, показатель преломления и пиковый коэффициент поглощения примесных OH^- -групп

Sample	Y_2O_3	Yb_2O_3	Al_2O_3	B_2O_3	SiO_2	Cr_2O_3	Na_2O	ρ , g/cm^3	n	k_{OH^-} , cm^{-1}
	mol%					mass%				
1	10.0	—	30.0	60.0	—	0.2	—	2.82(3)	1.61(0)	1.30
2	10.0	—	25.0	60.0	5.0	0.1	—	2.774	1.5999	2.38
3	10.0	—	25.0	60.0	5.0	0.2	—	2.768	1.6020	1.74
4	10.0	—	25.0	60.0	5.0	0.2	2.0	2.718	1.5875	1.95
5	10.0	—	25.0	60.0	5.0	0.2	4.0	2.697	1.5761	2.42
6	9.0	1.0	30.0	60.0	—	0.2	—	2.88(8)	1.60(5)	1.42
7	9.0	1.0	25.0	60.0	5.0	0.2	—	2.826	1.5982	1.49
8	8.0	2.0	30.0	60.0	—	0.2	—	2.93(5)	1.60(6)	1.42
9	8.0	2.0	25.0	60.0	5.0	0.1	—	2.872	1.5993	1.60
10	8.0	2.0	30.0	55.0	5.0	0.2	—	2.919	1.6043	2.47
11	8.0	2.0	30.0	50.0	10.0	0.2	—	2.94(2)	1.60(8)	2.41
12	8.0	2.0	30.0	45.0	15.0	0.2	—	2.964	1.6107	2.47
13	8.0	2.0	25.0	60.0	5.0	0.2	2.0	2.823	1.5863	2.53
14	8.0	2.0	25.0	60.0	5.0	0.2	4.0	2.780	1.5752	2.91
15	8.0	2.0	25.0	60.0	5.0	0.2	8.0	2.821	1.5617	2.72

**Рис. 1.** Типичные ЭПР-спектры исследованных стекол. Пояснения в тексте.

этой таблицы, частичное замещение Al_2O_3 на SiO_2 сопровождается увеличением N_1 и N_2 (ср. образцы 1 с 3 и 8 с 7), при этом значение I незначительно снижается для стекол без Yb (ср. образцы 1 и 3) и многократно возрастает при его наличии (ср. образцы 8 и 7). При замещении B_2O_3 данной тенденции не наблюдается (ср. образцы 8, 10–12). Замещение Y на Yb в бескремнезёмном стекле слабо влияет на N_1 и N_2 , однако значение I проходит через экстремум (ср. образцы 1, 6, 8), в то время как в кремнезёмном стекле такое замещение сопровождается существенным ростом N_1 и I при незначительном снижении N_2 (ср. образцы 3 и 7). Ощелачивание стекол, в которых Al_2O_3 частично замещён на SiO_2 , сопровождается снижением N_2 и прохождением N_1 и I через экстремум (ср. образцы 3–5 и 13–15).

**Рис. 2.** Спектры светоослабления бесцветных (a) и щелочных (b) стекол. Пояснения в тексте.

На рис. 2 приведены ССО исследованных стекол. Здесь ряд спектров опущен по причине их практически полного совпадения с изображёнными: кривая 1 совпадает с кривой 3, 6 с 7, 12 с 10 и 11. Как видно, в спектрах бесцветных Cr -содержащих стекол присутствуют широкие слабоструктурные полосы с максимумами при $\lambda_{\text{max}} \approx 430$ и 620 nm. Соактивация этих стекол иона-

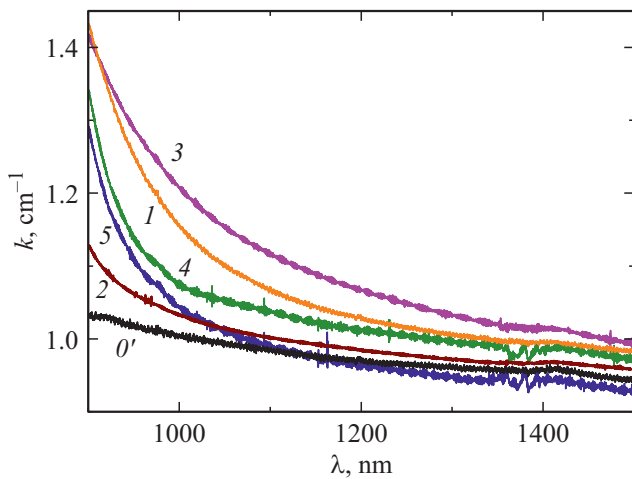


Рис. 3. Спектры светоослабления в ближней ИК области. Пояснения в тексте.

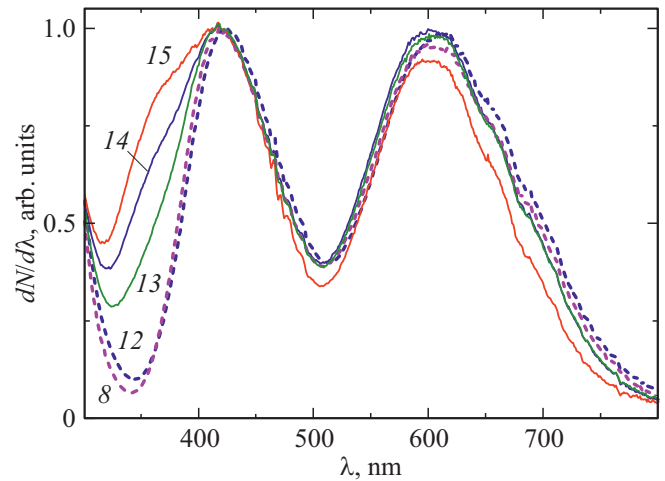


Рис. 5. Спектры возбуждения люминесценции. $\lambda_{\text{exc}} = 1010$ nm. Пояснения в тексте.

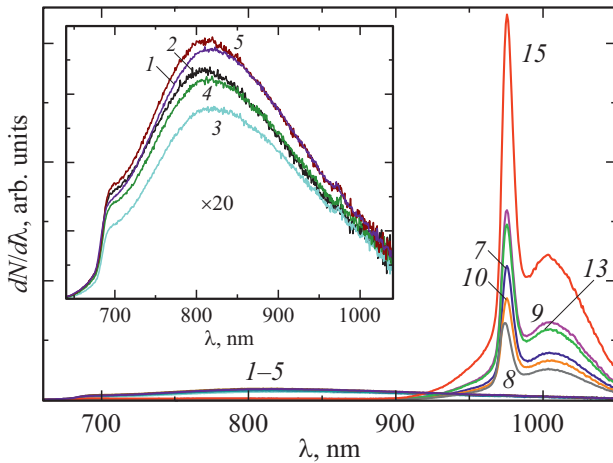


Рис. 4. Спектры люминесценции. $\lambda_{\text{exc}} = 600$ nm. Пояснения в тексте.

ми Yb^{3+} сопровождается появлением дополнительной структурной полосы с $\lambda_{\text{max}} \approx 976$ nm. Введение кремнезёма практически не отражается на данных спектрах. Ощелачивание таких стекол сопровождается появлением дополнительной диффузной полосы при $\lambda \approx 360$ nm, интенсивность которой повышается с увеличением концентрации Na_2O (ср. кривые 13, 14, 15), и заметным снижением значений k в полосе с $\lambda_{\text{max}} \approx 620$ nm (ср. кривые 1 и 12 с кривыми 4, 5 и 14, 15 соответственно).

На рис. 3 приведены ССО в области длинноволнового крыла полосы поглощения с $\lambda_{\text{max}} \approx 620$ nm Cr-содержащих стекол, записанные со скоростью 60 nm/min и шагом 0.1 nm. Здесь кривая $0'$ принадлежит неактивированному стеклу состава (mol%) $10\text{Y}_2\text{O}_3-30\text{Al}_2\text{O}_3-60\text{B}_2\text{O}_3$. Видно, что это крыло тянется по крайней мере до 1400 nm. Введение в бесщелочное стекло кремнезёма сопровождается заметным повышением k в области 1000–1300 nm (ср. кривые 1 и 3). Двукратное уменьшение концентрации Cr в таком

стекле ведёт к непропорционально большому снижению интенсивности ИК поглощения (ср. кривые 3 и 2). Дополнительное введение в подобные стёкла Na_2O также сопровождается значительным снижением этого поглощения (ср. кривые 3–5).

На рис. 4 изображены СЛ, приведенные к одинаковому числу поглощённых квантов при длине волны возбуждения $\lambda_{\text{exc}} = 600$ nm. Видно, что СЛ Cr-содержащих стекол характеризуется широкой ($\Delta\lambda \approx 230$ nm) полосой с $\lambda_{\text{max}} \approx 810$ nm и рельефным плечом при $\lambda \approx 700$ nm. Изменение относительной интенсивности этой полосы в зависимости от состава стекла не превышает 30% (ср. кривые 1–5 на вставке). При соактивации Cr-содержащих стекол ионами Yb^{3+} наблюдается многократное ослабление данной полосы и появление полосы люминесценции указанных ионов. Минимальная интенсивность последней реализуется для бескремнезёмного стекла (кривая 8) и возрастает примерно на 25% при введении 5 mol% SiO_2 (кривая 10). Увеличение концентрации SiO_2 до 15 mol% практически не отражается на интенсивности интегральной люминесценции такого стекла — кривая 12 в пределах ошибки эксперимента совпадает с кривой 10 и на рисунке не приведена. В то же время эта интенсивность существенно возрастает по мере увеличения концентрации Na_2O (ср. кривые 10, 13, 15). Здесь следует обратить внимание на заметное увеличение интенсивности люминесценции исследованных стекол при снижении концентрации Yb (ср. кривые 10 и 7) либо Cr (ср. кривые 10 и 9). Отметим также, что дополнительные полосы люминесценции этих стекол в ближней ИК области (1.0–2.0 μm) отсутствуют, а при $\lambda_{\text{exc}} = 470$ nm наблюдается почти на три порядка менее интенсивная широкая полоса с $\lambda_{\text{max}} \approx 550$ nm.

Квантовый выход люминесценции образца 15, определённый с использованием формулы (1) при $\lambda_{\text{exc}} = 585$ nm, составил 32%. Используя данные рис. 4, несложно определить, что значения η для остальных

Таблица 2. Значения g -фактора, ширины ΔH и относительной интенсивности I сигнала, а также парциальной концентрации спинов N_i

Sample	$g = 1.97$		$g \approx 4.8$		$g \approx 5.33$
	ΔH , Gs	N_1 , 10^{17} spin/g	ΔH , Gs	N_2 , 10^{17} spin/g	I , arb. units
1	35	0.48	40	6.70	1.11
3	35	3.17	60	19.70	1.00
4	35	5.35	50	16.00	1.43
5	35	4.95	45	8.20	1.05
6	35	0.34	40	6.05	1.43
7	35	6.20	55	18.00	1.52
8	35	0.72	50	11.00	0.30
10	35	0.73	50	10.45	0.81
11	35	0.67	40	6.10	0.71
12	35	0.72	50	12.00	0.71
13	35	1.90	60	8.95	0.52
14	35	3.00	50	8.02	0.86
15	35	1.75	40	3.25	0.20

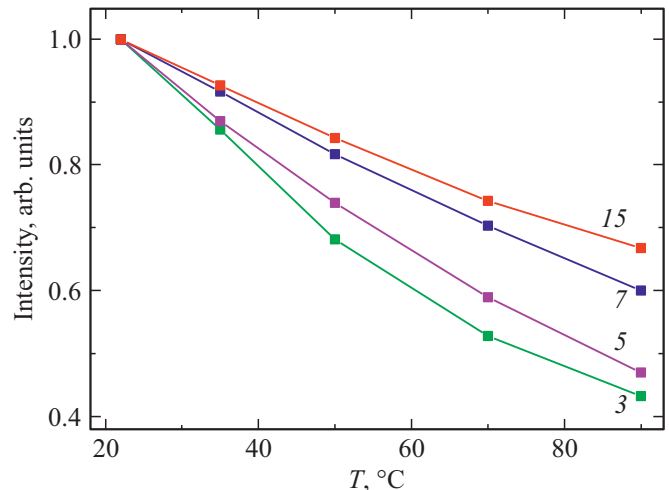
Таблица 3. Парциальные длительности экспоненциальных стадий затухания люминесценции (τ_1 , τ_2), относительные амплитуды (B_i), средняя длительность ($\langle\tau\rangle$) и критерий согласия Пирсона (χ^2)

Sample	τ_1 , τ_2 , μs	B_1 , B_2	$\langle\tau\rangle$, μs	χ^2
7	151, 325	0.42, 0.58	253	1.04
8	97, 230	0.22, 0.78	206	1.03
9	179, 357	0.31, 0.69	302	1.04
13	135, 287	0.41, 0.59	224	1.06
15	179, 397	0.54, 0.46	279	1.03

образцов составляют следующие величины: 6.4% (образец 1), 5.8% (2), 4.9% (3), 5.7% (4), 6.6% (5), 11.2% (7), 7.0% (8), 17.0% (9), 8.9% (10–12), 15.6% (13).

На рис. 5 изображены СВЛ ионов Yb^{3+} в Cr–Yb-содержащих стеклах, полученные при длине волны регистрации $\lambda_{rec} = 1010$ nm и приведенные в максимуме к единице. Видно, что спектры бесщелочных стекол (образцы 6–12) представлены двумя широкими полосами с $\lambda_{max} \approx 420$ nm и 610 nm с неглубокими впадинами на длинноволновой полосе при $\lambda \approx 645$ nm и 680 nm. Следует отметить, что спектры таких стекол с различными концентрациями SiO_2 (образцы 10–12) и Yb_2O_3 (образцы 6 и 8) практически совпадают, и поэтому представлены по одной кривой (кривые 12 и 8 соответственно). Спектры щелочных стекол характеризуются появлением дополнительного плеча при $\lambda \approx 360$ nm, интенсивность которого изменяется симбатно концентрации Na_2O (см. кривые 13–15).

Кинетика затухания люминесценции ионов Yb^{3+} в исследованных стеклах имеет неэкспоненциальный характер. Значения основных параметров, полученных с помощью формул (2)–(4) при описанных в разделе „Эксперимент“ условиях и характеризующих этот процесс, для ряда стекол сведены в табл. 3. Здесь следует от-

**Рис. 6.** Зависимость интегральной интенсивности люминесценции Cr- и Cr–Yb-содержащих стекол от их температуры. $\lambda_{exc} = 600$ nm. Пояснения в тексте.

метить, что используемая аппроксимация кинетических кривых затухания люминесценции двумя экспонентами является формальной и позволяет судить лишь о степени их неэкспоненциальности. При этом незначительное отклонение критерия χ^2 от единицы свидетельствует о приемлемой точности подгонки расчётной кривой к экспериментальной.

На рис. 6 изображена зависимость интегральной интенсивности люминесценции ряда стекол от их температуры. Видно, что в наибольшей степени с ростом температуры падает интенсивность люминесценции бесщелочного Cr-содержащего стекла (кривая 3). Введение щёлочи несколько уменьшает амплитуду такого падения (кривая 5). Для Cr–Yb-содержащих стекол температурное снижение интенсивности люминесценции существенно слабее (ср. кривые 3 и 5 с кривыми 7 и 15). Заметим, что

для образцов 8–14 экспериментальные значения лежат в пределах, ограниченных кривыми 7 и 15. Для Yb-содержащих стекол как бесщелочных, так и щелочных интенсивность люминесценции в исследованном температурном диапазоне снижается не более чем на 3%, незначительно превышая ошибку эксперимента (2%).

Обсуждение

Согласно литературным данным [16–22], ЭПР-сигнал на рис. 1 при $g \approx 1.97$ можно приписать ионам Cr^{5+} и связанным обменным взаимодействием парам октаэдрически координированных ионов Cr^{3+} либо изолированным центрам Cr^{3+} кубической симметрии, сигнал при $g \approx 4.8$ — изолированным ионам Cr^{3+} в сильно искажённом октаэдрическом окружении, а широкий сигнал при $g \approx 5.33$ — изолированным „октаэдрическим“ Cr^{3+} ромбической симметрии в сильном локальном поле. В [13] показано, что в хантитоподобном стекле концентрация парных Yb–Yb-центров примерно на два порядка меньше, чем в высококремнезёмном гель-стекле. Нет оснований предполагать и формирование в исследованном стекле заметной доли „кубических“ центров Cr^{3+} . Поэтому можно пренебречь вкладом последних и с учётом относительно низкой концентрации хрома указанных обменно-связанных пар Cr^{3+} – Cr^{3+} в ЭПР-сигнал при $g \approx 1.97$. Определяя концентрацию атомов Cr в этих стёклах по формуле $N_{\text{Cr}} = 0.02N_A P/M$, где N_A , p и M — число Авогадро, mass% Cr_2O_3 и его молярная масса соответственно, находим, что она составляет $\approx 15.84 \cdot 10^{18}$ atom/g. Это позволяет с учётом данных табл. 2 оценить максимальные доли ионов Cr^{5+} и сильно искажённых полиэдров $[\text{CrO}_6]^{9-}$ в данных стёклах на уровне 3.9% (образец 7) и 12.4% (образец 3) соответственно от общей концентрации хрома. Менее однозначной является оценка доли центров с $g \approx 5.33$, так как из-за большой ширины и необычной формы ЭПР-сигнала оказалось проблематичным корректное определение концентрации спинов. Тем не менее, исходя из гораздо большей ширины и интенсивности этого сигнала по сравнению с близким сигналом с $g \approx 4.8$, можно утверждать, что для большинства стекол доля соответствующих центров является подавляющей. Исключение составляет, пожалуй, лишь образец 15, который характеризуется минимальными значениями $N_1 + N_2$ и I , свидетельствующими о реализации в нём существенной доли хрома в непарамагнитной форме. Заметим, что в отсутствие жёстких восстановительных условий синтеза такими ионами могут быть лишь Cr^{4+} и Cr^{6+} [5].

Отмеченные при описании табл. 2 различия в характере изменения значений N_1 , N_2 и I при замещении Al_2O_3 либо V_2O_5 на SiO_2 , а также Y_2O_3 на Yb_2O_3 можно связать с влиянием на оптические центры хрома неоднотипных изменений структуры каркаса стекла из-за различия энергии сродства к кислороду алюминия, кремния и бора ($E_{\text{Al-O}} > E_{\text{Si-O}} > E_{\text{B-O}}$) и коорди-

национной нестабильности ионов Yb^{3+} [23]. В пользу такого объяснения свидетельствует и различное изменение значений n . Как видно из табл. 1, частичное замещение Al_2O_3 либо V_2O_5 5 mol% SiO_2 понижает n соответственно на 0.008 (ср. образцы 1 и 3) и 0.0017 (ср. образцы 8 и 10), а замещение 2 mol% Y_2O_3 на Yb_2O_3 на 0.004 (ср. образцы 1 и 8).

Хорошо известно, что ионы Cr^{3+} в оксидных стёклах характеризуются типичными для октаэдрических центров широкими спинразрешёнными, но запрещёнными по симметрии абсорбционными полосами ${}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^4\text{T}_1$ ($\lambda_{\text{max}} \approx 420$ nm) и ${}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^4\text{T}_2$ ($\lambda_{\text{max}} \approx 610$ nm); ионы Cr^{4+} (в тетраэдрической координации) — широкой электродипольной абсорбционной полосой ${}^3\text{A}_2 \rightarrow {}^3\text{T}_1$ с $\lambda_{\text{max}} \approx 620$ nm, слабой магнитодипольной полосой ${}^3\text{A}_2 \rightarrow {}^3\text{T}_2$ вблизи 1 μm и более слабым поглощением в области длиннее 1200 nm, обусловленным антирезонансом Фано для переходов ${}^3\text{A}_2 \rightarrow {}^1\text{E}$ и ${}^3\text{A}_2 \rightarrow {}^3\text{T}_2$ [24]; ионы Cr^{5+} широкой абсорбционной полосой при $\lambda_{\text{max}} \approx 465$ nm (в октаэдрическом окружении) [25] и полосами при $\lambda_{\text{max}} \approx 670$ nm и 1100 nm (в тетраэдрическом окружении) [26], а оксокомплексы $[\text{CrO}_4]^{2-}$ — полосой переноса заряда $\text{Cr}^{6+}\text{O}^{2-} (3d^0 2p^6) \rightarrow \text{Cr}^{5+}\text{O}^- (3d^1 2p^5)$ при $\lambda_{\text{max}} \approx 360$ nm [25]. Поэтому с учётом изложенного можно полагать, что определяющий вклад в спектры поглощения образцов 1–14 на рис. 2 вносят полосы ${}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^4\text{T}_1$ и ${}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^4\text{T}_2$ ионов Cr^{3+} . При этом в образце 8, судя по малым значениям I и $N_1 + N_2$ (см. табл. 2) и отсутствию полосы при $\lambda \approx 360$ nm (см. рис. 2, кривая 8), существенная доля хрома реализуется в форме Cr^{4+} . Что касается образца 15 то, исходя из 35% снижения интенсивности полосы ${}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^4\text{T}_2$, многократного увеличения полосы с $\lambda_{\text{max}} \approx 360$ nm и минимальных значений $N_1 + N_2$ и I , доля его непарамагнитных центров $[\text{CrO}_4]^{2-}$ сравнима с долей ионов Cr^{3+} . В пользу такой ситуации свидетельствует и заметный (≈ 10 nm) коротковолновой сдвиг максимума „красной“ полосы поглощения (рис. 2, ср. кривые 1 и 15), указывающий на снижение доли Cr^{4+} . Присутствие последнего, а также полиэдров $[\text{CrO}_4]^{3-}$ в исследованных стёклах подтверждается спектрами ИК поглощения на рис. 3, интенсивность которых не противоречит результатам ЭПР-исследования. Существенно большая степень снижения поглощения в ближней ИК области по сравнению со снижением в полосе ${}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^4\text{T}_2$ ионов Cr^{3+} по мере ощелачивания стекла (ср. соответствующие кривые на рис. 3 и рис. 2) свидетельствует о первоочередном окислении ионов Cr^{4+} и Cr^{5+} , что можно связать с меньшей стабильностью $3d$ -электронной конфигурации последних по сравнению с Cr^{3+} , у которого она наполовину заполнена. Противоречие данного вывода увеличению N_1 в табл. 2 (ср. образцы 3–5 и 13–15) разрешается, если одновременно возрастает доля шестикоординированных ионов Cr^{5+} . Примечательно также, что с уменьшением концентрации хрома доля Cr^{4+} и Cr^{5+} падает более быстрыми темпами (рис. 3, ср. кривые 3 и 2).

В свете изложенного основной вклад в СЛ исследованных стекол должны вносить ионы Cr^{3+} . Поэтому люминесценцию Cr-содержащих стекол на рис. 4 (см. вставку) можно в первом приближении интерпретировать суперпозицией, запрещённой по симметрии, но разрешённой по спине полосы ${}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$ ($\lambda_{\max} \approx 820 \text{ nm}$) и узкой, запрещённой по спине и симметрии полосы ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$ ($\lambda_{\max} \approx 694 \text{ nm}$) таких ионов. В действительности разложение СЛ подобных стекол на индивидуальные составляющие выявляет ещё две слабых полосы с $\lambda_{\max} \approx 730$ и 940 nm , интерпретации которых планируется посвятить отдельную работу. Здесь следует отметить, что четырёхкоординированные ионы Cr^{4+} и Cr^{5+} в ряде матриц демонстрируют достаточно эффективную широкополосную люминесценцию с λ_{\max} в области $1.3\text{--}1.5 \mu\text{m}$ [14,24,26]. Отсутствие такой люминесценции в нашем случае, по-видимому, можно связать с эффективным разменом энергии метастабильных состояний этих ионов на высокочастотные колебания примесных ОН-групп и группировок VO_3 . Что касается полосы с $\lambda_{\max} \approx 550 \text{ nm}$, то её можно приписать люминесценции Cr^{5+} в октаэдрическом окружении, а слабую интенсивность объяснить переносом возбуждений на ионы Cr^{3+} , Cr^{4+} и четырёхкоординированные Cr^{5+} .

Небольшое ($\approx 18\%$) снижение интенсивности люминесценции при увеличении концентрации Cr_2O_3 с 0.1 до 0.2 mass% (рис. 4, ср. кривые 2 и 3), учитывая в разы меньшую долю Cr^{4+} и Cr^{5+} в малолегированном образце (рис. 3, ср. кривые 2 и 3), свидетельствует об относительно слабом концентрационном тушении люминесценции Cr^{3+} . Заметим, что согласно литературным данным [27,28], такое тушение в стеклообразной матрице при концентрации $\text{Cr}_2\text{O}_3 \leq 0.1 \text{ mass\%}$ практически отсутствует. Многократное (от 7 до 13 раз) ослабление люминесценции ионов хрома при введении в Cr-Si-содержащие стекла 2 mol% Yb_2O_3 свидетельствует об эффективной передаче возбуждений на ионы Yb^{3+} . При этом большое различие в интенсивности люминесценции последних (рис. 4, ср. кривые 10–15) логично связать с различной долей ионов Cr^{4+} и Cr^{5+} , которые выполняют роль тушителей люминесценции (как Cr^{3+} , так и Yb^{3+}) и внутренних фильтров, экранирующих полосы поглощения ионов Cr^{3+} . Очевидно, именно малая доля Cr^{4+} и невысокая Cr^{5+} в образце 15 является причиной относительно большого значения квантового выхода его сенсibilизированной люминесценции ($\approx 32\%$). Заметим, что эта величина, несмотря на относительно высокую концентрацию примесных ОН-групп ($k_{\text{OH}} \approx 2.72 \text{ cm}^{-1}$), в 1.5 раза выше чем для стекла $50\text{SiO}_2 - 20\text{Al}_2\text{O}_3 - (30-x-y) \text{CaF}_2 - x\text{CrF}_3 - y\text{YbF}_3$ [29]. С учётом зависимости вероятности тушения люминесценции Yb^{3+} от концентрации ОН-групп [13] можно прогнозировать, что снижение последней способно заметно увеличить значение η .

Более коротковолновое (на 10–20 nm) положение полосы ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$ ионов Cr^{3+} и большую крутизну её длинноволнового крыла в СВЛ исследованных стекол

(рис. 5) по сравнению с ССО (рис. 2) можно объяснить влиянием внутреннего фильтра (ионов Cr^{4+} и Cr^{5+}) и слабой сенсibilизацией люминесценции Yb^{3+} ионами Cr^{5+} в тетраэдрическом окружении. Появление в СВЛ щелочных стекол (рис. 5, кривые 13–15) явного плеча при $\lambda \approx 360 \text{ nm}$ свидетельствует о сенсibilизации люминесценции ионов Yb^{3+} через полосу переноса заряда $\text{Cr}^{6+}\text{O}^{2-} (3d^02p^6) \rightarrow \text{Cr}^{5+}\text{O}^- (3d^12p^5)$. Однако эффективность такого процесса (судя по соотношению интенсивностей для кривых 13–15 в СВЛ и ССО) невелика. Что касается слабой структуры на длинноволновом крыле полосы ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$ при $\lambda \approx 645$ и 680 nm в СВЛ, заметной также и в ССО, то она обусловлена антирезонансом Фано для переходов ${}^4A_2 \rightarrow {}^2E$, 2T_1 и ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$ [30].

Неэкспоненциальность кинетики затухания люминесценции ионов Yb^{3+} и существенно меньшие значения её средней длительности для приведенных в табл. 3 образцов стекол по сравнению со стеклом состава (mol%) $8\text{Y}_2\text{O}_3 - 2\text{Yb}_2\text{O}_3 - 30\text{Al}_2\text{O}_3 - 60\text{B}_2\text{O}_3$, для которого $\langle \tau \rangle \approx 500 \mu\text{s}$ [13], подтверждает тушение люминесценции Yb^{3+} ионами Cr^{4+} и Cr^{5+} . Особенно эффективно такое тушение, как видно из данной таблицы, осуществляется для образца 8, который хоть и характеризуется низким значением k_{OH} (табл. 1), но обладает, как указано выше, высокой долей ионов Cr^{4+} .

Значительное температурное тушение люминесценции ионов Cr^{3+} (рис. 6, кривые 3 и 5) логично объяснить увеличением вероятности туннельного перехода из колебательных подуровней состояния 4T_2 на высоковозбуждённые подуровни основного состояния 4A_2 по мере приближения к точке пересечения их адиабатических кривых. Существенное снижение эффективности такого тушения для Cr-Yb-содержащих стекол обусловлено конкурирующим с ним переносом возбуждений от Cr^{3+} на Yb^{3+} и слабым температурным тушением люминесценции последних. Заметим, что знание температурного хода интенсивности люминесценции подобных стекол представляется важным в плане их практического использования.

Выводы

Таким образом, в стёклах системы $(\text{Y}_{1-x}\text{Yb}_x)_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 + \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{Na}_2\text{O}$ в отсутствие щёлочи хром реализуется в степени окисления Cr(III)–Cr(V) с превалирующей долей Cr(III). Ощелачивание этих стекол сопровождается формированием центров Cr^{6+} за счёт окисления ионов хрома с более низким зарядом и в первую очередь четырёхкоординированных Cr^{4+} и Cr^{5+} . Частичное замещение в матрице при прочих равных условиях Al_2O_3 на SiO_2 сопровождается увеличением концентраций Cr^{5+} и изолированных сильно искажённых полиэдров $[\text{CrO}_6]^{9-}$, при этом концентрация изолированных $[\text{CrO}_6]^{9-}$ ромбической симметрии в сильном локальном поле незначительно снижается в стёклах без Yb и многократ-

но возрастает при его наличии. При замещении B_2O_3 на SiO_2 такой тенденции не наблюдается. Замещение Y на Yb также сопровождается перераспределением относительных концентраций оптических центров ионов хрома. Основной вклад в сенсibilизацию люминесценции ионов Yb^{3+} вносят ионы Cr^{3+} , а ионы Cr^{4+} и в меньшей степени Cr^{5+} играют роль тушителя люминесценции и внутреннего фильтра. Дополнительный вклад в люминесценцию Yb^{3+} вносит её сенсibilизация через полосу переноса заряда в $Cr(VI)$. Снижение доли ионов Cr^{4+} и Cr^{5+} путём ошелачивания стекла, оптимизация концентрации хрома и иттербия, а также дегидратация способны поднять квантовый выход сенсibilизированной люминесценции ионов Yb^{3+} заметно выше достигнутых 32%. Cr – Yb -содержащие стекла характеризуются существенно меньшим температурным тушением люминесценции, чем Cr -содержащие.

Финансирование работы

Работа поддержана Белорусским республиканским фондом фундаментальных исследований (гранты № Ф18Р-039 и № Ф19УЗБГ-005), Министерством науки и высшего образования России (грант FSSM-2020-0003) и Министерством инновационного развития Узбекистана (грант MRB-AN-2019-2021).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] L.J. Andrews, B.C. McCollum, A. Lempicki. *J. Lumin.*, **24–25**, 877 (1981). DOI: 10.1016/0022-2313(81)90109-5
- [2] Н.В. Данильчук, С.Г. Лунтер, Ю.П. Николаев, Г.Т. Петровский, Ю.К. Фёдоров, В.Н. Шаповалов. *ДАН СССР*, **266** (5), 1115 (1982).
- [3] S.G. Lunter, A.G. Murzin, M.N. Tolstoi, Yu.K. Fedorov, V.A. Fromzel'. *Sov. Phys. Sol. State*, **14** (1), 66 (1984).
- [4] W.J. Miniscalco. *J. Lumin.*, **31–32**, 830 (1984). DOI: 10.1016/0022-2313(84)90139-X
- [5] N. Iwamoto, Y. Makino. *J. Non-Cryst. Sol.*, **41** (2), 257 (1980). DOI: 10.1016/0022-3093(80)90171-4
- [6] M.A. Hassan, F. Ahmad, Z.M. Abd El-Fattah. *J. Alloys Compd.*, **750**, 320 (2018). DOI: 10.1016/j.jallcom.2018.03.351
- [7] T. Murata, M. Torisaka, H. Takebe, K. Morinaga. *J. Non-Cryst. Sol.*, **220** (2–3), 139 (1997). DOI: 10.1016/S0022-3093(97)00264-0
- [8] R. Lachheb, A. Herrmann, K. Damak, C. Rüssel, R. Maàlej. *J. Lum.*, **186**, 152 (2017). DOI: 10.1016/j.jlumin.2017.02.030
- [9] Г.Е. Малашкевич, Г.И. Семкова, А.В. Семченко, П.П. Першукевич, И.В. Прусова. *Письма в ЖЭТФ*, **88** (11), 773 (2008). [G.E. Malashkevich, G.I. Semkova, A.V. Semchenko, P.P. Perhukevich, I.V. Prusova. *JETP Letters*, **88** (11), 740 (2008). DOI: 10.1134/S0021364008230082].
- [10] M. Herren, H. Nishiuchi, M. Morita. *J. Chem. Phys.*, **101**, 4461 (1994). DOI: 10.1063/1.467430
- [11] Sh. Payziyev, Kh. Makhmudov. *J. Ren. Sust. En.*, **8** (1), 015902-1 (2016). DOI: 10.1063/1.4939505
- [12] G.E. Malashkevich, V.N. Sigaev, N.V. Golubev, E.Kh. Mamadzhanova, A.A. Sukhodola, A. Palcari, P.D. Sarkisov, A.N. Shimko. *Mat. Chem. Phys.*, **137** (1), 48 (2012). DOI: 10.1016/j.matchemphys.2012.07.055
- [13] G.E. Malashkevich, V.V. Kouhar, E.V. Pestryakov, V.N. Sigaev, N.V. Golubev, M.Z. Ziyatdinova, A.A. Sukhodola. *Opt. Mat.*, **76**, 253 (2018). DOI: 10.1016/j.optmat.2017.12.042
- [14] W. Strek, P.J. Deren, E. Lukowiak, J. Hanuza, H. Drulis, A. Bednarkiewicz, V. Gaisun. *J. Non-Cryst. Sol.*, **288** (1–3), 56 (2001). DOI: 10.1016/S0022-3093(01)00610-X
- [15] Cz. Koepeke, K. Wisniewski, M. Grinberg, F. Rozploch. *J. Phys.: Condens. Matter.*, **14** (45), 11553 (2002). DOI: 10.1088/0953-8984/14/45/301
- [16] V.K. Zakharov, D.M. Yudin. *Sov. Phys. Sol. State*, **7**, 1267 (1967).
- [17] A. Srinivasa Rao, J. Lakshmana Rao, R. Ramakrishna Reddy, T.V. Ramakrishna Rao. *Opt. Mat.*, **4** (6), 717 (1995). DOI: 10.1016/0925-3467(95)00040-2
- [18] R.P. Sreekanth Chakradhar, J. Lakshmana Rao, G. Sivaramaiah, N.O. Gopal. *Phys. Stat. Sol. (B)*, **242** (14), 2919 (2005). DOI: 10.1002/pssb.200540100
- [19] T. Lesniewski, B.V. Padlyak, J. Barzowska, S. Mahlik, V.T. Adamiv, Z. Nurgul, M. Grinberg. *Opt. Mat.*, **59**, 120 (2016). DOI: 10.1016/j.optmat.2016.01.008
- [20] M.R. Ahmed, K.Ch. Sekhar, A. Hameed, M.N. Chary, Md. Shareefuddin. *Int. J. Modern Physics B*, **32** (8), 1850095-1 (2018). DOI: 10.1142/S0217979218500959
- [21] C. Lin, J. Liu, L. Han, H. Gui, J. Song, C. Li, T. Liu, A. Lu. *J. Non-Cryst. Sol.*, **500**, 235 (2018). DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2018.08.004
- [22] B. Srinivas, B. Srikantha Chary, Abdul Hameed, M. Narasimha Chary, Md. Shareefuddin. *Opt. Mat.*, **109**, 110329 (2020). DOI: 10.1016/j.optmat.2020.110329
- [23] Г.А. Бандуркин, Б.Ф. Джурицкий, И.В. Тананаев. Особенности кристаллохимии соединений редкоземельных элементов. (Наука, Москва, 1984).
- [24] X. Feng, S. Tanabe. *Opt. Mat.*, **20** (1), 63 (2002). DOI: 10.1016/S0925-3467(02)00048-4
- [25] Cz. Koepeke, K. Wisniewski, M. Grinberg. *J. Alloys Comp.*, **341** (1–2), 19 (2002). DOI: 10.1016/S0925-8388(02)00091-9
- [26] P. Gerner, K. Kramer, H.U. Gudel. *J. Lumin.*, **102–103**, 112 (2003). DOI: 10.1016/S0022-2313(02)00476-3
- [27] L.J. Andrews, A. Lempicki, B.C. McCollum. *J. Chem. Phys.*, **74** (10), 5526 (1981). DOI: 10.1063/1.440915
- [28] И.Б. Арцыбышева, С.Г. Лунтер, Н.Т. Тимофеев, Ю.К. Фёдоров. *Физика и химия стекла*, **16**, 625 (1990).
- [29] H. Fu, Sh. Cui, Q. Luo, X. Qiao, X. Fan, X. Zhang. *J. Non-Cryst. Sol.*, **358** (9), 1217 (2012). DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2012.02.024
- [30] A. Lempicki, L. Andrews, S.J. Nettel, B.C. McCollum. *Phys. Rev. Lett.*, **44** (18), 1234 (1980). DOI: 10.1103/PhysRevLett.44.1234