

НОВЫЕ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СТЕКЛОМАТЕРИАЛЫ $\text{BaVi}_2 - x\text{Eu}_x\text{V}_2\text{O}_7$

© 2019 г. А. П. Шаблинский^{1, 2}, А. В. Поволоцкий²,
И. А. Дроздова¹, И. Е. Колесников², Р. С. Бубнова^{1, 2, *}

¹Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН,
наб. Макарова, 2, Санкт–Петербург, 199034 Россия

²Санкт–Петербургский государственный университет,
Университетская наб., 7/9, Санкт–Петербург, 199034 Россия

*e-mail: rimma_bubnova@mail.ru

Поступила в редакцию 06.08.2018 г.

После доработки 21.09.2018 г.

Принята к публикации 08.10.2018 г.

Получены Vi-содержащие стекла, допированные Eu^{3+} : $\text{BaVi}_2 - x\text{Eu}_x\text{V}_2\text{O}_7$ ($x = 0.00, 0.05, 0.10, 0.20, 0.30, 0.40, 0.50$). Выявлена зависимость интегральной интенсивности люминесценции от концентрации Eu^{3+} . Тушение люминесценции начинается при концентрациях Eu^{3+} более 0.20. Максимальная интенсивность люминесценции при прочих равных условиях наблюдается в образце $\text{BaVi}_{1.5}\text{Eu}_{0.5}\text{V}_2\text{O}_7$. Показано, что локальное окружение ионов Eu^{3+} не зависит от содержания ионов Eu^{3+} в изученном диапазоне концентраций.

Ключевые слова: боратные стекла, люминесценция, ликвация

DOI: 10.1134/S0132665119010062

ВВЕДЕНИЕ

Стекла и стеклокерамические материалы с высоким показателем преломления, большой областью прозрачности, широкой запрещенной зоной, большой изоморфной емкостью и простым синтезом в настоящее время изучаются с целью поиска применения в качестве новых высокоэффективных красных люминофоров или замены для оптических керамик на основе ZnS. Такими материалами являются стекла и стеклокерамические материалы системы $\text{BaO}-\text{Vi}_2\text{O}_3-\text{V}_2\text{O}_3$ [1–9]. Vi-содержащие боратные стекла обладают широкой областью стеклования, высокими значениями и низкой дисперсией показателя преломления. В [10] было установлено существование в данной системе стеклокерамики на основе бората $\text{BaVi}_2\text{V}_2\text{O}_7$, была расшифрована и уточнена кристаллическая структура соединения $\text{BaVi}_2\text{V}_2\text{O}_7$ и твердых растворов $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Vi}_2\text{V}_2\text{O}_7$, определены температуры плавления $\text{BaVi}_2\text{V}_2\text{O}_7$ (630°C) и $\text{SrVi}_2\text{V}_2\text{O}_7$ (776°C), стеклования и кристаллизации, и коэффициенты термического расширения [11]. В последние годы к кристаллическим и стекломатериалам систем $\text{MO}-\text{Vi}_2\text{O}_3-\text{V}_2\text{O}_3$, где $M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$, проявляется повышенный интерес благодаря возможности использование их в качестве матриц для редкоземельных элементов [12, 13].

Цель данной работы – изучение люминесцентных свойств стекол $\text{BaVi}_2\text{V}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$ как нового красного люминофора.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Стекла составов $\text{BaVi}_2\text{V}_2\text{O}_7$, $\text{BaVi}_{1.95}\text{Eu}_{0.05}\text{V}_2\text{O}_7$, $\text{BaVi}_{1.9}\text{Eu}_{0.1}\text{V}_2\text{O}_7$, $\text{BaVi}_{1.8}\text{Eu}_{0.2}\text{V}_2\text{O}_7$, $\text{BaVi}_{1.7}\text{Eu}_{0.3}\text{V}_2\text{O}_7$, $\text{BaVi}_{1.6}\text{Eu}_{0.4}\text{V}_2\text{O}_7$, $\text{BaVi}_{1.5}\text{Eu}_{0.5}\text{V}_2\text{O}_7$ получены быстрым охлаждением стехиометричного состава. В качестве исходных реактивов были использованы H_3VO_3 марки “х. ч.”, BaCO_3 “ос. ч.”, Vi_2O_3 “ос. ч.” и Eu_2O_3 “ос. ч.”. Предварительно отожженная шихта была выдержана в печи при температуре 600°C в течение 3 ч. Образцы были расплавлены в печи при температуре 1200°C при выдержке 30 мин. Полученный расплав выливали на стальную плиту. Выливание расплавов $\text{BaVi}_2\text{V}_2\text{O}_7$ и $\text{SrVi}_2\text{V}_2\text{O}_7$ от температуры 950°C на стальную холодную плиту привело к получению прозрачного однородного стекла желтого цвета с микроструктурой капельно-канального типа.

Морфологию поверхности образцов $\text{BaVi}_2\text{V}_2\text{O}_7$ в зависимости от условий термообработки исследовали на просвечивающем электронном микроскопе ЭМ-125, $U = 75$ кВ, методом одноступенчатых реплик. Одноступенчатые реплики были получены напылением аморфного углерода на поверхность свежего скола исследуемого образца. Напыление проводили в вакууме с использованием установки ВУП-НВА. Полученные пленки были отделены путем механического отрыва, тщательно промыты и изучены под электронным микроскопом.

Для всех образцов была выполнена порошковая рентгенография, которая показала только наличие аморфной фазы. Исследования проводили с использованием дифрактометра Rigaku “MiniFlexII” (30 кВ/10 мА, высокоскоростной энергодисперсионный детектор DTEX/ULTRA) с $K_{\alpha 1 + \alpha 2}$ -излучением Cu в интервале углов 10° – 60° со скоростью $2^\circ/\text{мин}$.

Оптические свойства образцов изучали с помощью спектрофлуориметра Horiba Fluorolog-3. Для измерения спектров возбуждения люминесценции и спектров люминесценции исследуемые образцы прессовали под давлением 10 бар в таблетки с KBr в соотношении 5 мг/300 мг. Для достижения однородного распределения образца по таблетке перед прессованием образцы перетирали в агатовой ступке.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Микроструктура стекол. По данным просвечивающей электронной микроскопии структуру меняют стекла состава $\text{BaVi}_2\text{V}_2\text{O}_7$ в зависимости от условий термообработки. При вылинии на изложницу расплава $\text{BaVi}_2\text{V}_2\text{O}_7$ от 950°C происходит ликвация. Образуется микроструктура капельно-канального вида, с диаметром каналов 40–50 нм, относительный объем этой фазы составляет около 11% от общего объема образца. В порах присутствуют зародыши кристаллов размером от 40–100 нм (рис. 1, а). При сопоставлении полученной микроструктуры с образцом стекла $\text{SrVi}_2\text{V}_2\text{O}_7$, полученным в аналогичных условиях (рис. 1, б), видно, что с замещением бария на стронций размер каналов остается прежним (40–50 нм), а размер кристаллов уменьшается до 20 нм. Количество капельно-канальной фазы возрастает до 40%. Эти два состава могут быть отнесены к области ликвации на фазовых диаграммах $\text{SrO}-\text{Vi}_2\text{O}_3-\text{V}_2\text{O}_5$ и $\text{BaO}-\text{Vi}_2\text{O}_3-\text{V}_2\text{O}_5$, что уточняет и расширяет данные, полученные по стеклообразованию в данных системах [5–7].

Ликвация в рассматриваемой фазовой системе можно объяснить с помощью известных структурных теорий ликвации [14–16]. Кристаллическая структура соединения $\text{BaVi}_2\text{V}_2\text{O}_7$ состоит из изолированных борокислородных треугольников VO_3 , полиэдров ViO_7 и BaO_{10} [11]. В структуре присутствует атом кислорода не связанный с бором, образующий оксоцентрированный полиэдр OM_5 ($M = \text{Vi}, \text{Ba}$). По соотношению z/r (где z – заряд катиона, r – ионный радиус) Vi (2.29) и Ba (1.28) существенно уступают бору (20) в образовании прочных химических связей с атомами кислорода.

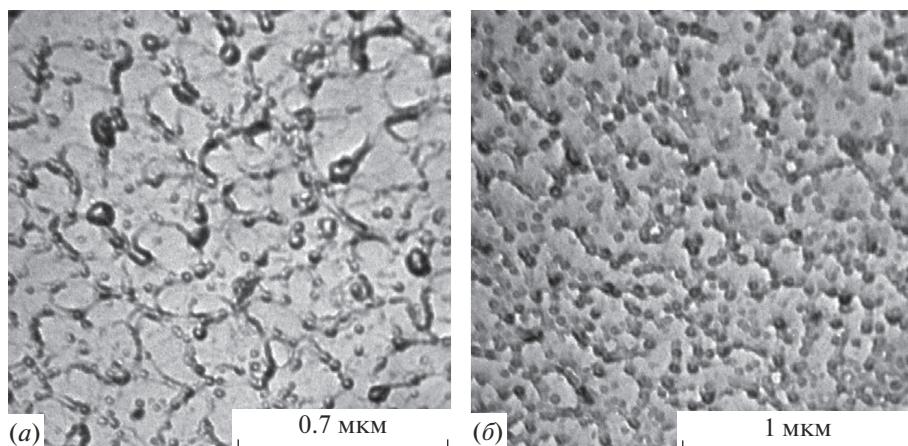


Рис. 1. Данные просвечивающей электронной микроскопии стекол на основе $\text{BaBi}_2\text{B}_2\text{O}_7$ (а) и $\text{SrBi}_2\text{B}_2\text{O}_7$ (б) со связанными порами.

Низкое содержание бора, по-видимому, не позволяет ему формировать непрерывную боратную сетку. В этих условиях образование сетки происходит за счет встраивания полиэдров висмута. Согласно структурным данным $\text{BaBi}_2\text{B}_2\text{O}_7$ [11] полиэдры висмута сильно искажены из-за присутствия стереохимически активной неподеленной электронной пары. Благодаря этому координацию висмута можно рассматривать, как “псевдотетраэдр” BiO_3 [17], четвертой вершиной которого является неподеленная электронная пара. Разброс длин связей в таком тетраэдре по данным рентгеноструктурного анализа составляет $2.11\text{--}2.45 \text{ \AA}$ [11]. Атомы бария не могут встроиться в боратно-висмутатную сетку в стекле из-за высокого координационного числа полиэдра с длинами связей $2.48\text{--}3.08 \text{ \AA}$, что повышает склонность расплава к ликвации, согласно [15]. Стекла, полученные закалкой от 1200°C , являются гомогенными.

Люминесцентные свойства. При допировании ионами Eu^{3+} стекол состава $\text{BaBi}_2\text{B}_2\text{O}_7$, закаленных от температур 1200°C получены следующие результаты. Спектры возбуждения люминесценции соответствуют электронным переходам ионов Eu^{3+} : полоса в области 393 нм соответствует переходу ${}^7\text{F}_0\text{--}{}^5\text{L}_6$, в области 464 нм переходу ${}^7\text{F}_0\text{--}{}^5\text{D}_2$, в области 525 нм переходу ${}^7\text{F}_0\text{--}{}^5\text{D}_1$ (рис. 2). На спектрах возбуждения люминесценции наблюдается монотонный рост интенсивности на длине волны 613 нм при возбуждении излучения 393 нм с ростом концентрации ионов европия. Спектры люминесценции исследуемых образцов получены при оптическом возбуждении перехода иона европия ${}^7\text{F}_0\text{--}{}^5\text{L}_6$ (рис. 3). На спектрах люминесценции наблюдаются следующие электронные переходы ионов Eu^{3+} : ${}^5\text{D}_0\text{--}{}^7\text{F}_0$ в области 580 нм , ${}^5\text{D}_0\text{--}{}^7\text{F}_1$ в области 590 нм , ${}^5\text{D}_0\text{--}{}^7\text{F}_2$ в области 620 нм , ${}^5\text{D}_0\text{--}{}^7\text{F}_3$ в области 660 нм , ${}^5\text{D}_0\text{--}{}^7\text{F}_4$ в области 700 нм , что соответствует известным спектрам люминесценции стекол состава (мол. %) $30\text{BaO} \cdot 25\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 45\text{B}_2\text{O}_3$, допированных ионами Eu^{3+} [8].

Из спектров люминесценции видно, что с ростом концентрации ионов европия, как и в случае полосы в области 393 нм спектра возбуждения люминесценции, наблюдается монотонный рост интенсивности всех наблюдаемых полос. На рис. 4 представлена зависимость интегральной интенсивности люминесценции исследуемых образцов от концентрации европия.

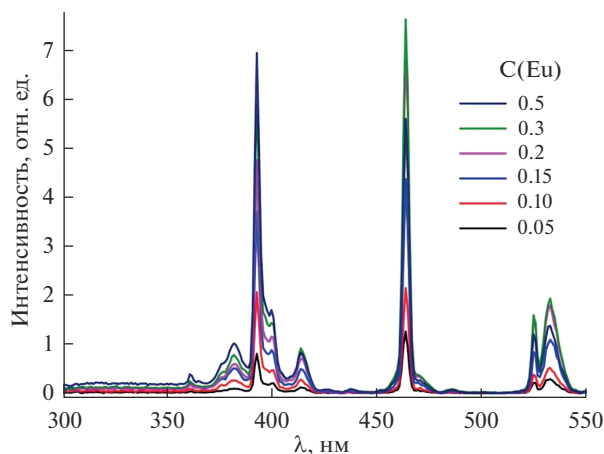


Рис. 2. Спектры возбуждения люминесценции образцов $\text{BaVi}_{2-x}\text{Eu}_x\text{B}_2\text{O}_7$ ($x = 0.05; 0.10; 0.15; 0.20; 0.30; 0.50$), длина волны люминесценции 613 нм.

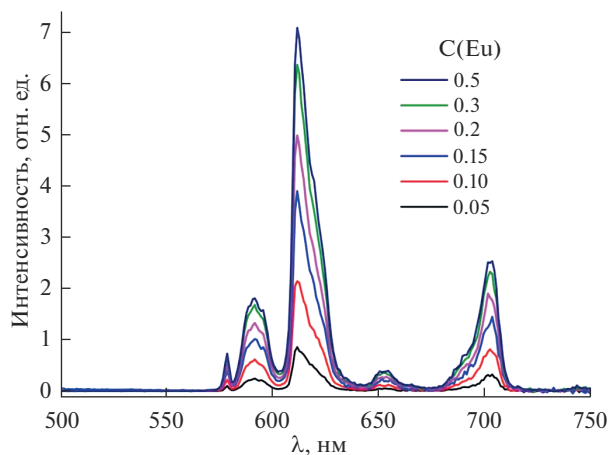


Рис. 3. Спектры люминесценции образцов $\text{BaVi}_{2-x}\text{Eu}_x\text{B}_2\text{O}_7$ ($x = 0.05; 0.10; 0.15; 0.20; 0.30; 0.50$), длина волны возбуждения 393 нм.

Концентрационное тушение люминесценции начинается при $x \geq 0.20$. Максимальная интенсивность люминесценции при прочих равных условиях наблюдается в образце $\text{BaVi}_{1.5}\text{Eu}_{0.5}\text{B}_2\text{O}_7$.

Локальное окружение ионов редкоземельных металлов оказывает влияние на возбужденные электронные состояния активных ионов, в том числе на время жизни этих состояний. Наблюдаемое время жизни уровня $^5\text{D}_0$ определяли по кинетической кривой затухания люминесценции на длине волны 613 нм при импульсном оптическом возбуждении на длине волны 393 нм. Пример полученной кинетической кривой затухания люминесценции для образца $\text{BaVi}_{1.95}\text{Eu}_{0.05}\text{B}_2\text{O}_7$ представлен на рис. 5.

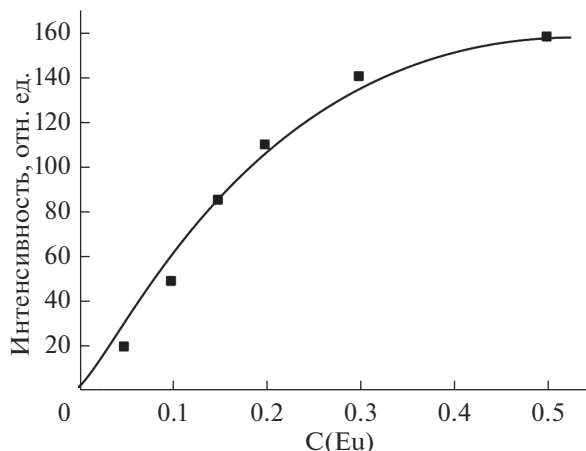


Рис. 4. Зависимость интегральной интенсивности люминесценции образцов $\text{BaBi}_{2-x}\text{Eu}_x\text{B}_2\text{O}_7$ ($x = 0.05; 0.10; 0.15; 0.20; 0.30; 0.50$) при накачке 393 нм.

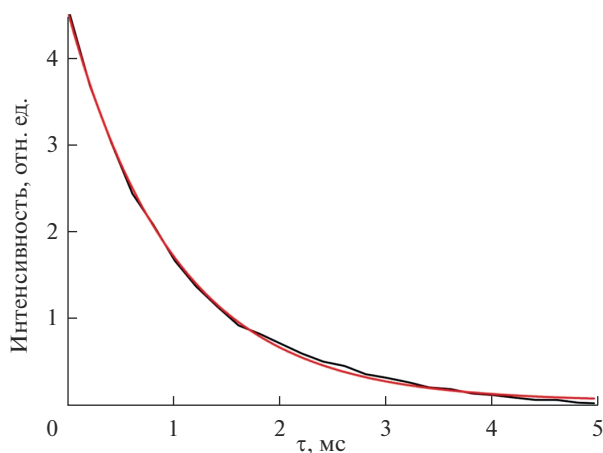


Рис. 5. Кинетическая кривая затухания люминесценции (2) и аппроксимация одноэкспоненциальной функцией (1) для образца $\text{BaBi}_{1.95}\text{Eu}_{0.05}\text{B}_2\text{O}_7$.

Полученные кривые аппроксимировали экспоненциальной функцией вида:

$$a + be^{-\frac{t}{\tau}},$$

где τ – искомое время жизни возбужденного состояния. График зависимости наблюдаемого времени жизни состояния ${}^5\text{D}_0$ от концентрации ионов Eu^{3+} представлен на рис. 6.

Наблюдаемое время жизни для всех исследуемых образцов с концентрацией европия 0.05–0.30 практически совпадает в пределах ошибки измерения. Это значит, что локальное окружение активных ионов Eu^{3+} одинаково во всех образцах матрицы $\text{BaBi}_2\text{B}_2\text{O}_7$. Для образца с $x = 0.50$ время жизни меньше других (рис. 6), что является

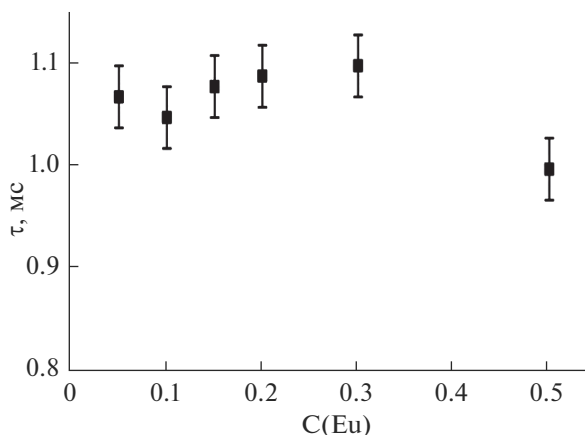


Рис. 6. Зависимость наблюдаемого времени жизни состояния 5D_0 от концентрации ионов Eu^{3+} .

следствием взаимодействия соседних ионов европия, приводящего к концентрационному тушению люминесценции. Определенная таким образом граница концентрационного тушения хорошо согласуется с данными концентрационной зависимости интенсивности люминесценции. Полученные значения наблюдаемого времени жизни хорошо согласуются с литературными данными [9].

Сопоставление люминесцентных свойств данных стекол с наиболее близким по составу и структуре кристаллическим аналогом $SrBi_{2-x}Eu_xB_2O_7$ [12], показано, что тушение начинается при $x = 0.15$, резко возрастает при $x = 0.25$, а после $x = 0.29$ монотонно убывает. При содопировании бората $SrBi_2B_2O_7$ [13] Sm^{3+} и Eu^{3+} оптимальная концентрация снизилась до 6 мол. %, термическая стабильность за счет вхождения Sm возрастает.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Стекла, полученные закалкой от $950^\circ C$, являются двухфазными и имеют капельно-канальную микроструктуру, в порах которой расположены зародыши кристаллов. При замещении Ba на Sr размер кристаллов в стекле уменьшается, размер каналов остается прежним. С повышением температуры стекла становятся гомогенными.

В допированных европием стеклах $BaBi_{2-x}Eu_xB_2O_7$, полученных закалкой от $1200^\circ C$, установлено, что концентрационное тушение люминесценции наблюдается при замещении более 20 мол. % Bi^{3+} на Eu^{3+} . Полученное значение величины концентрационного тушения сопоставимо с известными литературными данными.

Исследования проведены с использованием оборудования ресурсных центров “Оптические и лазерные методы исследования вещества” и “Рентгенодифракционные методы исследования” Научного парка СПбГУ. Исследование выполнено при поддержке РФФИ (проект № 18-03-00679).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Becker P. Thermal and optical properties of glasses of the system $Bi_2O_3-B_2O_3$ // Cryst. Res. Technol. 2003. V. 38. № 1. P. 74–82.
2. Kosaka S., Benino Y., Fujiwara T. Synthesis and nonlinear optical properties of $BaTi(BO_3)_2$ and $Ba_3Ti_3O_6(BO_3)_2$ crystals in glasses with high TiO_2 contents // J. Solid State Chem. 2005. V. 178. № 6. P. 2067–2076.

3. Егорышева А.В., Скориков В.М., Володин В.Д. Фазовые равновесия в системе $\text{BaO}-\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{V}_2\text{O}_3$ // Журн. неорган. химии. 2006. Т. 51. №12. С. 2078–2082.
4. Егорышева А.В., Володин В.Д., Скориков В.М., Юрков Г.Ю., Сорокин Н.И. Синтез нанокompозитов на основе стекол систем $\text{MO}-\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{V}_2\text{O}_3$ ($M - \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) // Неорган. материалы. 2010. Т. 46. № 4. С. 495–500.
5. Егорышева А.В., Володин В.Д., Скориков В.М. Стеклообразование в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{V}_2\text{O}_3-\text{BaO}$ // Неорган. материалы. 2008. Т. 44. № 11. С. 1397–1401.
6. Егорышева А.В., Володин В.Д., Миленов Т., Рафаилов П., Скориков В.М., Дудкина Т.Д. Стеклообразование в системах $\text{CaO}-\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{V}_2\text{O}_3$ и $\text{SrO}-\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{V}_2\text{O}_3$ // Журн. неорган. химии. 2010. Т. 55. № 11. С. 1920–1927.
7. Егорышева А.В., Володин В.Д., Скориков В.М. Фазовые равновесия в системе $\text{SrO}-\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{V}_2\text{O}_3$ в субсолидусной области // Журн. неорган. химии. 2009. Т. 54. № 11. С. 1891–1895.
8. Егорышева А.В., Володин В.Д., Чистяков А.А., Кузицин Ю.А., Скориков В.М., Дудкина Т.Д. Люминесценция стекол системы $\text{BaO}-\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{V}_2\text{O}_3$, легированных европием // Неорган. Материалы. 2010. Т. 46. № 12. С. 1518–1524.
9. Егорышева А.В., Володин В.Д., Березовская И.В., Зубарь Е.В., Скориков В.М., Миленов Т., Рафаилов П. Влияние Eu_2O_3 на процесс кристаллизации стекол системы $\text{BaO}-\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{V}_2\text{O}_3$ // Неорган. материалы. 2012. Т. 48. № 9. С. 1071–1075.
10. Шаблинский А.П., Дроздова И.А., Волков С.Н., Кржижановская М.Г., Бубнова Р.С. Получение и исследование стеклокерамики в системе $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Bi}_2\text{B}_2\text{O}_7$ // Физ. и хим. стекла. 2012. Т. 38. № 6. С. 886–889.
11. Бубнова Р.С., Шаблинский А.П., Волков С.Н., Филатов С.К., Кржижановская М.Г., Уголков В.Л. Кристаллические структуры термическое расширение твердых растворов $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Bi}_2\text{B}_2\text{O}_7$ // Физ. и хим. стекла. 2016. Т.42. №4. С. 469 – 482.
12. Li Z., Pian Q., Li L., Sun Y., Zheng S. Luminescence properties of $\text{SrBi}_2\text{B}_2\text{O}_7$: Eu^{3+} orange-red phosphor // Opt. 2018. V. 161. P. 38–43.
13. Wu L., Bai Y., Wu L., Yi H., Kong Y., Zhang Y., Xu J. Sm^{3+} and Eu^{3+} codoped $\text{SrBi}_2\text{B}_2\text{O}_7$: a red-emitting phosphor with improved thermal stability // RSC Adv. 2017. V. 7. P. 1146–1153.
14. Warren B.E., Pincus A.G. Atomic consideration of immiscibility in glass systems // J. Am. Ceram. Soc. 1940. V. 23. № 10. P. 301–304.
15. Levin M., Block S. Structural interpretation of immiscibility in oxide systems: I, analysis and calculation of immiscibility // J. Am. Ceram. Soc. 1957. V. 40. № 3. P. 95–106.
16. Taylor P., Owen D.J. Liquid immiscibility in complex borosilicate glasses // J. Non-Crystal. Solids. 1980. V. 42. P. 143–150.
17. Кривовичев С.В., Филатов С.К. Кристаллохимия минералов и неорганических соединений с комплексами анионоцентрированных тетраэдров. СПб.: СПбГУ, 2001. 200 с.