



УДК 666.266.6

## ИССЛЕДОВАНИЕ ОПТИЧЕСКИХ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ СВОЙСТВ КАЛИЕВО-АЛЮМОБОРАТНЫХ СТЕКОЛ, АКТИВИРОВАННЫХ ИОНАМИ ХРОМА Cr<sup>3+</sup>

А.Д. Горбачев<sup>а</sup>, Н.В. Никоноров<sup>а</sup>, С.А. Степанов<sup>а</sup>, Р.К. Нурьев<sup>а</sup>, П.С. Ширшнев<sup>а</sup><sup>а</sup> Университет ИТМО, Санкт-Петербург, 197101, Российская Федерация

Адрес для переписки: andrey27081993@gmail.com

**Информация о статье**

Поступила в редакцию 06.11.15, принята к печати 12.12.15

doi:10.17586/2226-1494-2016-16-1-191-194

Язык статьи – русский

**Ссылка для цитирования:** Горбачев А.Д., Никоноров Н.В., Степанов С.А., Нурьев Р.К., Ширшнев П.С. Исследование оптических и люминесцентных свойств калиево-алюмоборатных стекол, активированных ионами хрома Cr<sup>3+</sup> // Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики. 2016. Т. 16. № 1. С. 191–194.

**Аннотация**

Представлены результаты создания и исследования калиево-алюмоборатных стекол, активированных ионами хрома. Синтезировано стекло состава 25K<sub>2</sub>O-25Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-50B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, с добавкой Cr 0,2 весовых %. Показано изменение спектра поглощения и люминесценции после термообработки. Данные рентгеновской дифрактометрии показали, что в стекле выделяются нанокристаллы Al<sub>4</sub>B<sub>2</sub>O<sub>9</sub>. Средний размер нанокристаллов составил 15 нм. Спектры люминесценции показали, что ионы Cr<sup>3+</sup> находятся в октаэдрическом окружении ионов алюминия, похожем на спектр кристалла рубина. Сделан вывод, что в изучаемом стекле, скорее всего, выделяются нанокристаллы Al<sub>4</sub>B<sub>2</sub>O<sub>9</sub>:Cr<sup>3+</sup>. Синтезированный материал может быть использован в качестве основы для волоконного усилителя в системах передачи информации, а также в качестве активных сред медицинских лазеров.

**Ключевые слова**

стеклокерамика, калиево-алюмоборатные стекла, нанокристалл

**Благодарности**

Работа выполнена при государственной финансовой поддержке Российского научного фонда (Соглашение № 14-23-00136).

## STUDY OF OPTICAL AND LUMINESCENT PROPERTIES OF POTASSIUM-ALUMINA-BORATE GLASS DOPED WITH Cr<sup>3+</sup> IONS

A.D. Gorbachev<sup>а</sup>, N.V. Nikonorov<sup>а</sup>, S.A. Stepanov<sup>а</sup>, R.K. Nuryev<sup>а</sup>, P.S. Shirshnev<sup>а</sup><sup>а</sup> ITMO University, Saint Petersburg, 197101, Russian Federation

Corresponding author: andrey27081993@gmail.com

**Article info**

Received 06.11.15, accepted 12.12.15

doi:10.17586/2226-1494-2016-16-1-191-194

Article in Russian

**For citation:** Gorbachev A.D., Nikonorov N.V., Stepanov S.A., Nuryev R.K., Shirshnev P.S. Study of optical and luminescent properties of potassium-alumina-borate glass doped with Cr<sup>3+</sup> ions. Part I. Research of detonation engines. *Scientific and Technical Journal of Information Technologies, Mechanics and Optics*, 2016, vol. 16, no. 1, pp. 191–194.

**Abstract**

Potassium-alumina-borate glass doped with chromium ions have been synthesized and investigated, and results are presented. We have synthesized glass of 25K<sub>2</sub>O-25Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-50B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> speciation with addition of 0.2 weight per cent of Cr. It was found out, that heat treatment induces changes in absorption and photoluminescence spectra. According to x-ray diffraction measurements, it has been shown that Al<sub>4</sub>B<sub>2</sub>O<sub>9</sub> nanocrystals have been obtained. The average diameter of nanocrystals is 15 nm. Luminescence spectra have shown that Cr<sup>3+</sup> ions are in an octahedral crystalline surrounding of the alumina ions similar to the spectrum of ruby crystal. A conclusion has been done that nanocrystals of Al<sub>4</sub>B<sub>2</sub>O<sub>9</sub>: Cr<sup>3+</sup> are obtained, most probably, in the researched glass. Synthesized material can be used as the base for fiber amplifier in data-transmission systems and as an active substance for medical lasers.

**Keywords**

glass ceramics, potassium-alumina-borate glass, nanocrystal

**Acknowledgements**

This work was financially supported by the Russian Scientific Foundation (Agreement # 14-23-00136).

Одним из перспективных направлений оптического материаловедения является создание наностеклокерамик, т.е. таких материалов, где в объеме стекла распределено множество нанокристаллов. Такие материалы объединяют достоинства как кристаллов (высокий квантовый выход), так и стекла (простота производства, меньшие затраты на материалы и оборудование).

Лазеры, основанные на кристалле рубина, активно применяются в медицине. Но у кристаллов, по сравнению со стеклами, есть один большой недостаток – это сложность и дороговизна технологии. В связи с этим актуальной задачей является получение нанокристаллов, активированных ионами  $\text{Cr}^{3+}$  в стекле. Такие стекла являлись бы оптическим аналогом кристалла рубина.

В зависимости от своего окружения ионы переходных металлов могут находиться в различных валентных состояниях и обладают различными оптическими свойствами, в частности, люминесценцией в видимом и ближнем инфракрасном диапазонах [1]. Стеклокерамики, активированные ионами хрома, обладают рядом достоинств: узкая полуширина спектрального максимума люминесценции при высоком квантовом выходе.

Существует единичное количество работ, посвященных разработке и созданию наностеклокристаллических материалов, в которых хром входит в кристаллическую фазу. Следует отметить, что интенсивность люминесценции в таких работах изучаемого материала крайне низка – возбуждение приходилось проводить с помощью параметрического лазера [1]. Исходя из этого, является интересным и перспективным синтезировать и изучить такие материалы с целью повышения интенсивности люминесценции. В частности, в настоящей работе возбуждение люминесценции осуществляется обычной ксеноновой лампой, встроенной в спектрофлуориметр.

В связи с этим целью работы является создание и исследование калиево-алюмооборатных стекол с нанокристаллами, допированными ионами хрома.

В калиево-алюмооборатную стеклообразную матрицу ранее вводились ионы железа [2]. Благодаря высокой ликвационной способности этих стекол в них возможно получение наночастиц в процессе термообработки. Так как трехвалентные ионы железа и хрома очень похожи по своим химическим свойствам и проявляют изоморфизм в различных кристаллах, было интересно изучить поведение хрома в стеклах этой системы [3].

Было синтезировано стекло состава  $25\text{K}_2\text{O}-25\text{Al}_2\text{O}_3-50\text{V}_2\text{O}_5$  с добавкой  $\text{Cr}$  0,2 весовых %. Стекла синтезировались в корундовых тиглях при температуре  $1430^\circ\text{C}$  с перемешиванием расплава в воздушной атмосфере платиново-родиевой мешалкой.

Спектр люминесценции регистрировался на люминесцентном спектрометре LS 55 Perkin Elmer (США). Возбуждение происходило излучением с длиной волны 532 нм, а регистрация от 550 нм до 900 нм.

Рентгенограммы были получены на рентгеновском дифрактометре Rigaku Ultima IV (Япония). Использовалось излучение медного анода с длиной волны излучения  $\lambda(\text{Cu}) = 0,15418$  нм.

Спектр люминесценции (рис. 1, а) стекла напоминает спектр люминесценции макрокристалла рубина и обладает похожими по конфигурации полосами (рис. 1, б).

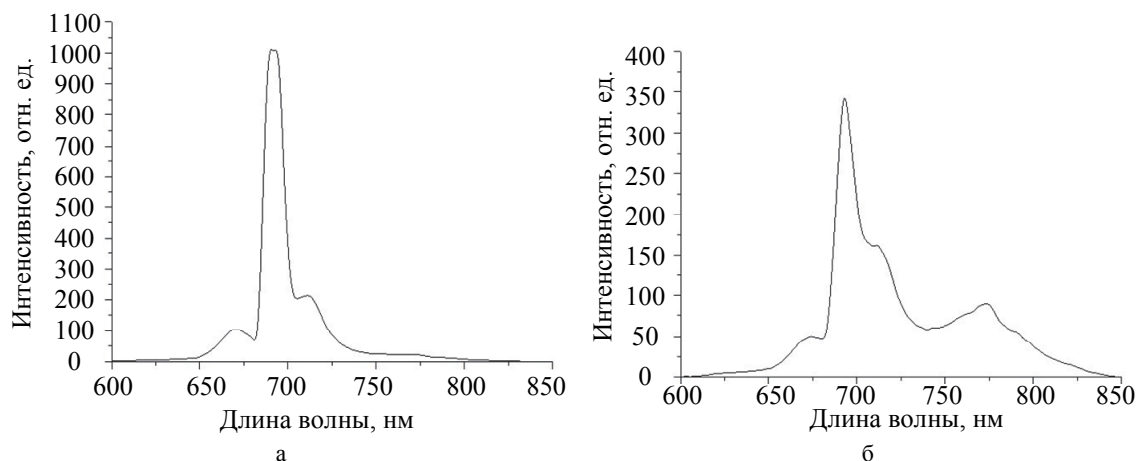


Рис. 1. Спектры люминесценции: полученного стекла (а) и рубина (б)

Исходя из рентгенограммы (рис. 2), можно заключить, что в образце сформировалась нанофаза  $\text{Al}_4\text{V}_2\text{O}_9$ , которая представляет собой кристалл с орторомбической элементарной ячейкой. Размер частиц определялся по формуле Шеррера на основе положения и интенсивности на полуширине дифракционных максимумов, средний размер нанокристаллов составляет 15 нм. Проанализировав представленную совокупность данных, можно предположить, что в образце формируется нанофаза  $\text{Al}_4\text{V}_2\text{O}_9 \cdot \text{Cr}^{3+}$ . Спектр

люминесценции похож на спектр рубина, видимо, в силу наличия октаэдрического окружения, как и в кристаллическом рубине (рис. 3) [1].

В процессе работы показано, что активированные ионами хрома калиево-алюмоборатные стекла по своим люминесцентным свойствам похожи на кристаллы рубина. Это связано с тем, что в стеклах после термообработки выделяются нанокристаллы  $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9\cdot\text{Cr}^{3+}$ . Интенсивность люминесценции достаточно высока уже для отдельных оптических приложений. Данный материал может быть использован в качестве основы для волоконного усилителя в системах передачи информации, а также в качестве активных сред медицинских лазеров.

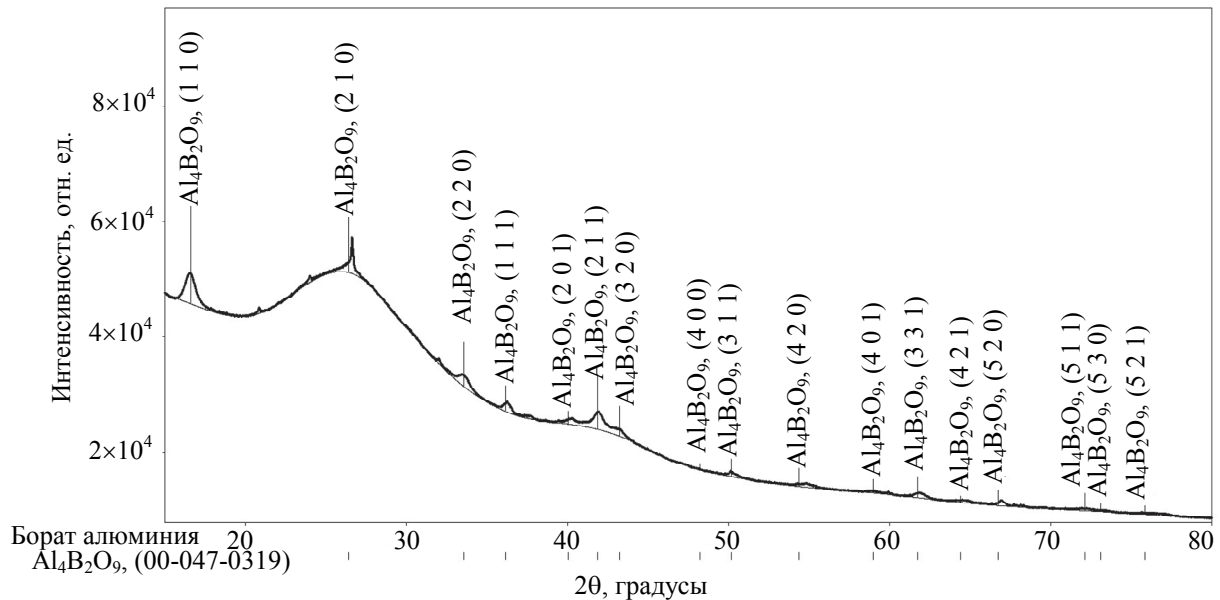


Рис. 2. Рентгенограмма полученного стекла

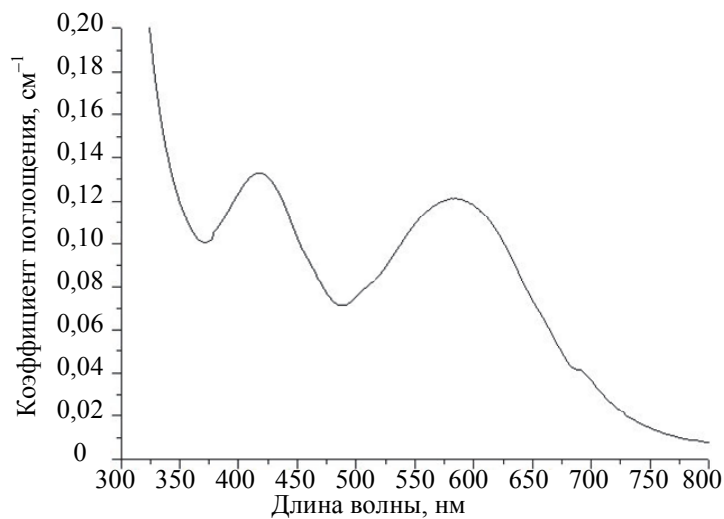


Рис. 3. Спектр поглощения полученной стеклокерамики

#### Литература

1. Степанов С.А., Никоноров Н.В., Асеев В.А., Запалова С.С. Спектрально-люминесцентные свойства трехвалентных ионов хрома в стеклах системы  $\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$  // Физика и химия стекла. 2015. Т. 41. № 2. С. 205–213.
2. Скороспелова В.И., Степанов С.А. Поведение ионов железа в стеклах системы  $\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$  // Неорганические материалы. 1974. Т. 10. С. 1864–1871.
3. Асеев В.А., Жуков С.Н., Кулешов Н.В., Курильчик С.В., Мудрый А.В., Никоноров Н.В., Рохмин А.С., Ясюкевич А.С. Спектрально-люминесцентные характеристики форстеритовой наностеклокерамики, активированной ионами хрома // Оптика и спектроскопия. 2015. Т. 118. № 1. С. 151–156.

- Горбачев Андрей Дмитриевич* – студент, инженер, Университет ИТМО, Санкт-Петербург, 197101, Российская Федерация, andrey27081993@gmail.com
- Никоноров Николай Валентинович* – доктор физико-математических наук, профессор, заведующий кафедрой, Университет ИТМО, Санкт-Петербург, 197101, Российская Федерация, nikonorov@oi.ifmo.ru
- Степанов Сергей Алексеевич* – доктор химических наук, ведущий инженер, Университет ИТМО, Санкт-Петербург, 197101, Российская Федерация, tvzar38@mail.ru
- Нурьев Рустам Какабаевич* – аспирант, Университет ИТМО, Санкт-Петербург, 197101, Российская Федерация, nuryev@oi.ifmo.ru
- Ширшнев Павел Сергеевич* – кандидат физико-математических наук, инженер первой категории, Университет ИТМО, Санкт-Петербург, 197101, Российская Федерация, pavel.shirshnev@gmail.com
- Andrey D. Gorbachev* – student, engineer, ITMO University, Saint Petersburg, 197101, Russian Federation, andrey27081993@gmail.com
- Nikolai V. Nikonorov* – D.Sc., Professor, Head of Chair, ITMO University, Saint Petersburg, 197101, Russian Federation, nikonorov@oi.ifmo.ru
- Sergey A. Stepanov* – D.Sc., leading engineer, ITMO University, Saint Petersburg, 197101, Russian Federation, tvzar38@mail.ru
- Rustam K. Nuryev* – postgraduate, ITMO University, Saint Petersburg, 197101, Russian Federation, nuryev@oi.ifmo.ru
- Pavel S. Shirshnev* – PhD, first rank engineer, ITMO University, Saint Petersburg, 197101, Russian Federation, pavel.shirshnev@gmail.com