

Исследование стеклокерамики с кристаллитами $\text{YNbO}_4:\text{Tb}^{3+}$, синтезированной при разных температурах

© В.А. Кравец, Е.В. Дементьева, М.В. Заморянская

ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН,
194021 Санкт-Петербург, Россия
e-mail: vladislav2033@yandex.ru

Поступила в редакцию 11.07.2022 г.

В окончательной редакции 18.09.2022 г.

Принята к публикации 19.09.2022 г.

Установлен оптимальный температурный режим для синтеза стеклокерамики с кристаллическими включениями $\text{YNbO}_4:\text{Tb}^{3+}$. Стеклокерамики были синтезированы на основе натрий-боратной матрицы из оксидных прекурсоров. Установлено, что синтез при температуре 950°C является оптимальным, поскольку при этой температуре в стекле образуется только одна кристаллическая фаза $\text{YNbO}_4:\text{Tb}^{3+}$ и ее содержание максимально. Спектры кристаллических включений и матрицы стекла были получены методом локальной катодолуминесценции, фазовый состав стеклокерамики был изучен методом рентгенофазового анализа.

Ключевые слова: YNbO_4 , люминесценция, ион тербия, стеклокерамика.

DOI: 10.21883/OS.2022.11.53778.3911-22

Введение

Поиск и разработка новых эффективных люминофоров остается актуальной задачей в связи с их широким применением в различных областях науки, техники и медицины [1,2]. Одним из наиболее перспективных направлений исследований является разработка стеклокристаллических материалов с кристаллическими включениями оксидов, активированных редкоземельными ионами (РЗИ), в том числе редкоземельных ниобатов. Ниобат иттрия, активированный РЗИ, является перспективным радиационно стойким сцинтиллятором, в частности рентгенолюминофором. Подобные гибридные материалы совмещают в себе свойства как стекол, так и кристаллов. Их синтез и последующая обработка аналогична синтезу и обработке стекла, при этом уровень безызлучательных потерь значительно ниже, чем в полностью аморфных материалах. В ходе предыдущих исследований [3–5] было выявлено, что борнатриевая оксидная матрица является перспективной для низкотемпературного синтеза ниобата иттрия, легированного РЗИ.

Целью данной работы было исследование влияния температуры синтеза на фазовый состав и люминесцентные свойства стеклокерамики на основе борнатриевой матрицы с кристаллическими включениями ниобата иттрия. В качестве активатора в данной работе использовался редкоземельный ион Tb^{3+} . Ионы Tb^{3+} в кристаллах YNbO_4 обладают интенсивной люминесценцией в зеленом диапазоне спектра, связанной с энергетическими переходами с уровня 5D_4 .

Синтез образцов

Для синтеза стеклокерамики была выбрана натрийборная матрица, поскольку она показала себя наиболее перспективной для синтеза стеклокерамики с YNbO_4 [3,4]. Соединения иттрия, ниобия и тербия добавлялись в матрицу в такой пропорции, чтобы в синтезируемом материале выполнялись следующие мольные соотношения в пересчете на оксиды — $M(\text{Tb}_2\text{O}_3)/M(\text{Y}_2\text{O}_3) \leq 0.2$ и $M(\text{Tb}_2\text{O}_3 + \text{Y}_2\text{O}_3)/M(\text{Nb}_2\text{O}_5) \sim 1$. Для формирования кристаллитов в материале на завершающей стадии синтеза образцы медленно охлаждались в муфельной печи. В качестве исходных компонентов для варки стекол использовали реактивы чистотой не ниже 99%.

Для синтеза всех образцов была приготовлена оксидная многокомпонентная смесь следующего состава (wt.%): $7.2\text{Y}_2\text{O}_3 - 12\text{Nb}_2\text{O}_5 - 2.4\text{Tb}_4\text{O}_7 - 78.4\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$. Смесь перетиралась в ступке. Спекание проводилось в керамическом тигле. Для всех образцов время нагрева шихты составляло 1 h, выдержка при максимальной температуре 30 min. Образцы охлаждались до комнатной температуры в течение 3.5 h. Температура спекания для всех образцов была различной и составляла 900, 950, 1000 и 1050°C (табл. 1).

Таблица 1. Образцы исследования и температура их спекания

№ образца	Обозначение образца	Температура спекания, $^\circ\text{C}$
1	Bura-Tb-900	900
2	Bura-Tb-950	950
3	Bura-Tb-1000	1000
4	Bura-Tb-1050	1050

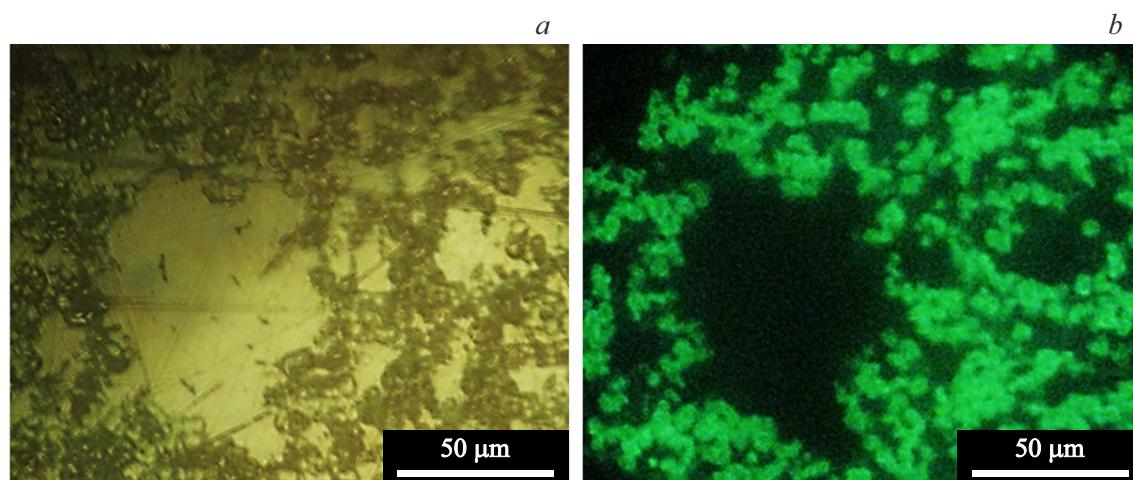


Рис. 1. Изображения, полученные методом оптической микроскопии (*a*) и катодолуминесцентной микроскопии (*b*) для образца Bura-Tb-900.

Методы исследования

Однородность образцов, наличие включений, катодолуминесцентные свойства включений и матрицы стекла проводились на электронно-зондовом микроанализаторе SAMEBAX (Самеса, Франция), оснащенный оптическим микроскопом и совмещенном с катодолуминесцентной станцией оригинальной конструкции [6]. Прибор позволяет получать оптические изображения образца в отраженном свете, катодолуминесцентные изображения в широком электронном пучке (до $200\ \mu\text{m}$) и регистрировать спектры катодолуминесцентного излучения (CL) с латеральным разрешением от $1\ \mu\text{m}$. Спектры CL были получены при ускоряющем напряжении электронов $20\ \text{kV}$, поглощенном токе $20\ \text{nA}$ и диаметре электронного пучка $3\ \mu\text{m}$. CL-изображения были получены при диаметре электронного пучка $200\ \mu\text{m}$, ускоряющем напряжении электронов $20\ \text{kV}$ и поглощенном токе $100\ \text{nA}$.

Фазовый состав образцов и область когерентного рассеяния (ОКР) кристаллических фаз определялись методом рентгено-дифракционного фазового анализа (XRD) на рентгеновском дифрактометре D8 Discover (Bruker, Германия). Весовое содержание кристаллических фаз рассчитывалось по дифракционным кривым в программном пакете Toras 5. Порог обнаружения кристаллических фаз в материале составляет $0.5\ \text{wt.}\%$.

Результаты и обсуждения. Результаты рентгенофазового анализа

На дифрактограммах всех образцов наблюдается широкое „гало“, положение максимума которого характерно для натрийборатного стекла, и узкие пики, соответствующие кристаллическим фазам. Было установлено, что в каждом из образцов содержатся кристаллические

включения. Полученные дифракционные кривые по своему характеру аналогичны результатам, представленным в работе [4]. Результаты XRD-анализа образцов представлены в табл. 2.

Оптическая и катодолуминесцентная микроскопия, спектры CL

На рис. 1 представлены изображения одной и той же области образца Bura-Tb-900, полученные методами оптической (рис. 1, *a*) и катодолуминесцентной (рис. 1, *b*) микроскопии. На обоих изображениях наблюдается контраст, характерный для микронных кристаллических включений. Размер включений значительно превышает ОКР, рассчитанную по дифракционным кривым (табл. 1). Это говорит о том, что микронные включения кристаллического материала, наблюдаемые на оптическом и катодолуминесцентном изображениях, представляют собой конгломераты частиц или поликристаллов с ОКР размером $30\text{--}40\ \text{nm}$. Полученные изображения характерны для всех образцов Bura-Tb-X.

На рис. 2 представлены CL-спектры, характерные для всех образцов Bura-Tb-X. Спектры CL на рис. 2 (серая кривая) были получены в областях с кристаллическими включениями. Форма спектра соответствует спектру люминесценции Tb^{3+} в YNbO_4 , где редкоземельные ионы (включая Tb^{3+}) занимают локальную позицию C_2 [3,7,8]. Это подтверждает результаты, полученные методом XRD. Низкоинтенсивный спектр на рис. 2 (черная кривая) характерен для активированной тербием аморфной матрицы, где ионы Tb^{3+} занимают локальную позицию C_2 [9,10]. На CL-спектрах обозначены энергетические переходы иона Tb^{3+} .

Таблица 2. XRD-анализ кристаллической фазы образцов

Образец	Идентифицированные кристаллические фазы	Содержание кристаллической фазы в образце, wt.%	Область когерентного рассеяния, nm
Bura-Tb-900	M- $YNbO_4$ $NaNbO_3$ $Na_2B_4O_7$	$\geq 82 \pm 3$ $\leq 2 \pm 1$ $\leq 1 \pm 0.5$	30 ± 3 — —
Bura-Tb-950	M- $YNbO_4$	80 ± 3	35 ± 3
Bura-Tb-1000	M- $YNbO_4$	75 ± 3	35 ± 3
Bura-Tb-1050	M- $YNbO_4$	70 ± 3	40 ± 4

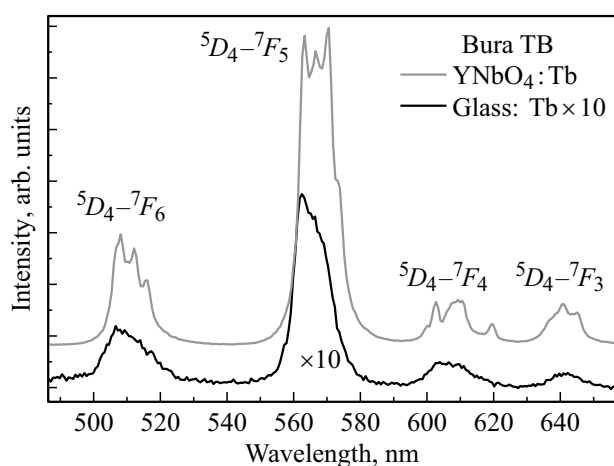


Рис. 2. CL-спектры образца Bura-Tb-900.

Выводы

Таким образом, впервые синтезированы низкотемпературные стеклокерамики на основе натрийборатной матрицы с кристаллитами $YNbO_4$, легированные Tb^{3+} . Установлено, что на данном этапе исследований синтез при температурах выше $950^\circ C$, является оптимальным, поскольку в данном случае в стекле формируется только фаза $YNbO_4:Tb^{3+}$. Размер включений кристаллической фазы $YNbO_4:Tb^{3+}$ по данным оптической и катодолуминесцентной микроскопии составляет несколько микрометров. Эти включения представляют собой конгломераты частиц или поликристаллов с ОКР размером 30–40 nm.

Благодарности

Авторы благодарны М.И. Москвичеву и В.В. Васкевичу за предоставленные образцы и М.А. Яговкиной за проведенные XRD-исследования.

Финансирование работы

XRD-исследования выполнены с использованием оборудования федерального ЦКП „Материаловедение и диагностика в передовых технологиях“, поддержанного

Минобрнауки России (Уникальный идентификатор проекта RFMEFI62119X0021).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] А.Ю. Местер, А.М. Можаров, А.Н. Трофимов, М.В. Заморянская. *Опт. и спектр.*, **120**(5), 768 (2016). DOI: 10.7868/S0030403416050196A [A.Y. Mester, A.M. Mozharov, A.N. Trofimov, M.V. Zamoryanskaya. *Opt. Spectrosc.*, **120** (5), 726 (2016)]. DOI: 10.1134/S0030400X16050192
- [2] M. Nazarov, Y.J. Kim, E.Y. Lee, K.I. Min, M.S. Jeong, S.W. Lee, D.Y. Noh. *J. Appl. Phys.*, **107**, 103104 (2010). DOI: 10.1063/1.3392918
- [3] В.А. Кравец, Е.В. Иванова, К.Н. Орехова, Г.А. Гусев, В.В. Васкевич, М.И. Москвичев, М.В. Заморянская. *Опт. и спектр.*, **129** (2), 207 (2021). DOI: 10.21883/OS.2021.02.50559.179-20 [V.A. Kravets, E.V. Ivanova, K.N. Orekhova, G.A. Gusev, V.V. Vas'kevich, M.I. Moskvichev, M.V. Zamoryanskaya. *Opt. Spectrosc.*, **129** (2), 245 (2021)]. DOI: 10.1134/S0030400X21020077
- [4] В.А. Кравец, Е.В. Иванова, М.А. Яговкина, М.В. Заморянская. *Опт. и спектр.*, **129**, 1417–1423 (2021). DOI: 10.21883/OS.2021.11.51642.2083-21
- [5] V.A. Kravets, E.V. Ivanova, M.V. Zamoryanskaya. *J. Physics: Conference Series*, **1697**, 012163 (2020).
- [6] M.V. Zamoryanskaya, S.G. Konnikov, A.N. Zamoryanskii. *Instrum. Exp. Tech.*, **47**, 477–483 (2004). DOI: 10.1023/B:INET.0000038392.08043.d6
- [7] X. Liu, Y. Lü, C. Chen, S. Luo, Y. Zeng, X. Zhang, J. Lin. *J. Phys. Chem. C*, **118** (47), 27516–27524 (2014). DOI: 10.1016/j.cej.2016.03.149
- [8] P. Boutinaud, E. Cavalli, M. Bettinelli. *J. Phys.: Condensed Matter*, **19** (38), 386230 (2007).
- [9] V.A. Kravets, E.V. Ivanova, K.N. Orekhova, M.A. Petrova, G.A. Gusev, A. N. Trofimov, M.V. Zamoryanskaya. *J. Lumines.*, **226**, 117419 (2020). DOI: 10.1016/j.jlumin.2020.117419
- [10] N. Wada, K. Kojima. *Optical Materials.*, **35** (11), 1908 (2013). DOI: 10.1016/j.optmat.2013.01.008