

УДК 544.23.022

СТРУКТУРНОЕ КОНСТРУИРОВАНИЕ Eu^{2+} -СОДЕРЖАЩИХ СТЕКОЛ И СИТАЛЛОВ НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ $\text{BaO}-\text{ZrO}_2-\text{SiO}_2-\text{MgF}_2$ ДЛЯ СВЕТОДИОДНОЙ ТЕХНИКИ

© 2023 г. С. К. Евстропьев^{1,2,3,*}, академик РАН В. Л. Столярова^{4,5}, Н. Б. Князян⁶,
Г. Г. Манукян⁶, А. В. Шашкин²

Поступило 01.03.2023 г.

После доработки 03.07.2023 г.

Принято к публикации 07.07.2023 г.

Впервые реализован подход к конструированию структуры Eu^{2+} -содержащих силикатных стеклокристаллических материалов, в результате которого редкоземельный активатор внедряется в Ba-содержащие силикаты, формирующиеся в процессе кристаллизации стекла. Синтезированы фторсодержащие стекла и ситаллы на основе системы $\text{MgO}-\text{BaO}-\text{ZrO}_2-\text{SiO}_2$, активированные ионами Eu^{2+} , изучены их кристаллическая структура и люминесцентные свойства. Показано, что одновременное вхождение Eu в несколько различных силикатных кристаллов, формирующихся при кристаллизации стекол, приводит к формированию материала, обладающего широкой полосой люминесценции в видимой части спектра. Изучение спектров возбуждения люминесценции и эмиссии стекла показало возможность переноса энергии возбуждения от ионов Eu^{2+} к ионам Eu^{3+} . Впервые предложенный подход к конструированию структуры стеклокристаллических материалов весьма перспективен для дальнейшего создания новых оптических сред, используемых в мощных светодиодах свечения.

Ключевые слова: ситалл, силикаты бария, люминесценция, Eu^{2+}

DOI: 10.31857/S2686953523700231, **EDN:** UZAVGL

ВВЕДЕНИЕ

Конструирование структуры новых оптических оксидных материалов для практического применения получает в настоящее время все более широкое распространение. Одним из новых и перспективных направлений конструирования является разработка материалов с целенаправленно созданными структурными дефектами на уровне атомов и ионов. Для некоторых важных

областей применения вместо традиционных высокооднородных оптических сред целесообразно использовать новые материалы с контролируемо измененной, несколько деформированной структурой, расширяющей их функциональные свойства. Так, в [1] показана возможность создания мощного импульсного фемтосекундного лазера на основе разупорядоченных кристаллов $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$. В [2, 3] структурное конструирование использовалось для получения высокоэффективных фотокаталитических материалов за счет контролируемого целенаправленного формирования в них структурных дефектов.

Наряду с применением структурного конструирования для формирования порошкообразных лазерных и фотокаталитических кристаллов этот подход может быть использован для создания новых оптических стеклокристаллических материалов. Ситаллы, обладающие высокой термостойкостью и активированные редкоземельными ионами, перспективны для создания мощных светодиодов [4–7].

В литературе описаны Eu-содержащие силикатные и алюмосиликатные стеклокристаллические материалы, разработанные для применения в светодиодах [6–8]. Эти материалы демонстри-

¹ Университет ИТМО, 197101 Санкт-Петербург, Россия

² АО “НПО ГОИ им. С.И. Вавилова”,
192171 Санкт-Петербург, Россия

³ Санкт-Петербургский государственный технологический институт (Технический университет), 190013 Санкт-Петербург, Россия

⁴ Институт химии силикатов им. И.В. Гребеникова
Российской академии наук, 199034 Санкт-Петербург,
Россия

⁵ Санкт-Петербургский государственный университет,
199034 Санкт-Петербург, Россия

⁶ Институт общей и неорганической химии
Национальной Академии Наук Армении, 0051, Ереван,
Республика Армения

*E-mail: evstropiev@bk.ru

руют высокие люминесцентные свойства, термостойкость и химическую устойчивость. В процессе кристаллизации стекол ионы европия способны замещать в структуре формирующихся кристаллов ионы щелочноземельных металлов, что обеспечивает высокие люминесцентные свойства стеклокристаллических материалов [8, 9].

Известно [6, 10], что для светодиодов белого свечения требуются люминофоры, имеющие широкие полосы люминесценции в видимой части спектра. Для расширения спектрального диапазона эмиссии и усиления люминесцентных свойств материалов может быть использовано одновременное введение в люминофор двух или более различных ионов редкоземельных металлов [11]. Другой подход к расширению спектра эмиссии люминофоров состоит в одновременном формировании в материалах ионов редкоземельных металлов в различном валентном состоянии [5, 9, 12].

Люминесценция ионов Eu^{2+} связана с электронным переходом из возбужденного состояния $4f^65d^1$ в состояние $4f^7$. Благодаря высокой чувствительности ионов Eu^{2+} к состоянию их ближайшего окружения Eu^{2+} -содержащие материалы демонстрируют широкие полосы поглощения и люминесценции [12].

Известно, что изменение кристаллической структуры силикатных материалов, содержащих Eu^{2+} , позволяет эффективно управлять их люминесцентными свойствами и изменять спектр люминесценции [13]. В настоящей работе для создания стеклокристаллических материалов, излучающих в видимой части спектра, был использован новый подход к конструированию их структуры, заключающийся во внедрении редкоземельного активатора (Eu^{2+}) в различные кристаллы, формирующиеся в процессе кристаллизации стекла.

Ионный радиус Eu^{2+} меньше радиуса Ba^{2+} (1.17 и 1.35 Å соответственно, [14]), и ионы Eu^{2+} успешно замещают ионы Ba^{2+} в кристаллической структуре многих материалов. Ва-содержащие стеклокристаллические материалы рассматриваются как перспективные матрицы для введения ионов Eu^{2+} [15]. Стеклокристаллические материалы системы BaO-SiO_2 можно выделить среди других силикатных материалов благодаря возможности одновременного формирования различных кристаллов (BaSiO_3 , Ba_2SiO_4), которые могут служить матрицами для эффективных Eu^{2+} -содержащих люминофоров, излучающих в видимом спектральном диапазоне. Так, в работе [16] были синтезированы порошкообразные люминофоры $\text{Ba-SiO}_3\text{:Eu}^{2+}$ и $\text{Ba}_2\text{SiO}_4\text{:Eu}^{2+}$, имеющие полосы люминесценции в желтой ($\lambda_{\text{max}} = 570$ нм) и зеленой ($\lambda_{\text{max}} = 505$ нм) областях спектра.

Кроме того, выбор бариевосиликатных материалов обусловлен технологическими причинами. Синтез стекол, содержащих SiO_2 , ZrO_2 и щелочноземельные оксиды, требует применения высоких температур (до 1600°C), и получение однородных материалов трудоемко. ВаО является компонентом, позволяющим снизить температуру варки стекла и повысить однородность получаемого материала [17].

Целью настоящей работы являлась реализация подхода к конструированию структуры Eu^{2+} -содержащих силикатных стеклокристаллических материалов. Предлагаемый подход заключается в одновременном внедрении редкоземельного активатора в различные барий-содержащие силикаты, образующиеся в процессе кристаллизации стекла, и формировании люминесцентных центров, обеспечивающих широкополосную эмиссию в видимой области спектра. В ходе работы проводилось исследование структуры и люминесцентных свойств Eu^{2+} -содержащих стекол и ситаллов, одновременно содержащих различные кристаллы силикатов бария, с точки зрения возможного применения этих материалов в светодиодной технике. Такое конструирование структуры материалов должно было позволить существенно расширить спектральный диапазон люминесценции материалов в видимой части спектра.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Образцы стекла синтезировали традиционным методом и подвергали термообработке при различных температурах. Синтез стекла проводили в корундовом тигле при температуре 1450°C в течение 1 ч в атмосфере воздуха. Термообработку образцов стекла проводили при различных температурах (максимальная температура 1000°C) в течение 4 ч в атмосфере воздуха. Аналитический химический состав стекла определяли EDS-методом, используя микроскоп TESCANVEGA 3 SBH с приставкой Advanced Aztec Energy (Oxford Instruments). Аналитический химический состав стекла, рассчитанный на основании экспериментально определенного элементного химического состава, приведен в табл. 1. При расчетах было принято, что весь европий содержится в форме Eu_2O_3 .

Спектры возбуждения люминесценции и эмиссии измеряли в спектральном диапазоне 250–700 нм, используя люминесцентный спек-

Таблица 1. Аналитический химический состав стекла

Компонент	MgO	SiO ₂	ZrO ₂	BaO	Eu ₂ O ₃	F	Σ
Мас. %	4.4	39.4	14.7	34.5	2.8	4.2	100.0

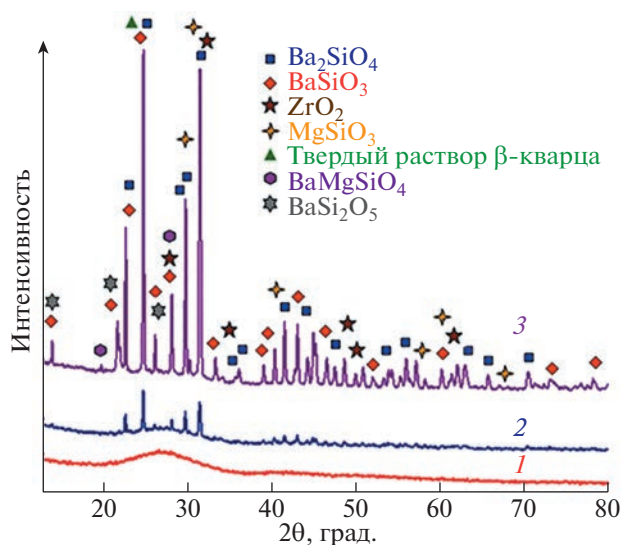


Рис. 1. Рентгенограммы стекла и стеклокристаллических материалов: исходное стекло (1), после термообработки при 900°C (2) и 1000°C (3).

трофотометр Perkin Elmer LS-50B. Рентгенофазовый анализ материалов выполнен на приборе Rigaku Ultima IV.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены рентгенограммы исходного стекла и стеклокристаллических материалов, полученных после термообработки стекла при различных температурах. Пики кристаллов ромбической сингонии Ba_2SiO_4 (ICSD 6246) и BaSiO_3 (JCPDS 26-1402) проявлялись на рентгенограммах после термообработки стекла при 900°C (кривая 2). Интенсивность этих пиков значительно возросла после термообработки об-

разцов при 1000°C (кривая 3): рентгенограмма содержит многочисленные пики различных кристаллических фаз. Кроме пиков силикатов бария, на дифрактограмме стеклокристаллического материала наблюдаются пики силиката магния, BaMgSiO_4 , ZrO_2 и SiO_2 . Рентгенограмма показывает, что в материале одновременно сформировались кристаллы различных силикатов и другие кристаллические фазы. Некоторые из сформировавшихся кристаллов (Ba_2SiO_4 , BaMgSiO_4 и BaSiO_3) могут играть роль матриц для эффективного введения в них ионов европия.

На основании спектров эмиссии и возбуждения люминесценции Eu -содержащего стекла на основе системы $\text{BaO}-\text{ZrO}_2-\text{SiO}_2-\text{MgF}_2$ (рис. 2) можно сделать вывод о том, что ионы европия присутствуют в стекле в двух валентных состояниях (Eu^{2+} и Eu^{3+}). Спектр возбуждения синей люминесценции ($\lambda_{\text{em}} = 420$ нм) (рис. 2а, кривая 1) состоит из нескольких компонентов, что обусловлено расщеплением электронных состояний ионов Eu^{2+} [8]. Полосы поглощения, наблюдаемые в спектре возбуждения красной люминесценции ($\lambda_{\text{em}} = 610$ нм) (рис. 2а, кривая 3), соответствуют электронным переходам $^7F_0 \rightarrow ^5D_j$ ($j = 0, 1, 2, 3$) ионов Eu^{3+} [9].

Спектры эмиссии содержат много пиков в различных частях видимого спектрального диапазона (рис. 2б). Интенсивные полосы люминесценции в синей и зеленой частях спектра определяются эмиссией ионов Eu^{2+} , а люминесценция в красной области спектра обусловлена присутствием в материале ионов Eu^{3+} . В спектрах люминесценции наблюдаются пики с максимумами $\lambda_{\text{max}} = 585$ нм и $\lambda_{\text{max}} = 610$ нм, которые могут быть связаны с переходами $^5D_0 \rightarrow ^7F_j$ ($j = 0, 1$) в ионах Eu^{3+} , находящихся в низко-симметричном окружении [9, 10, 18].

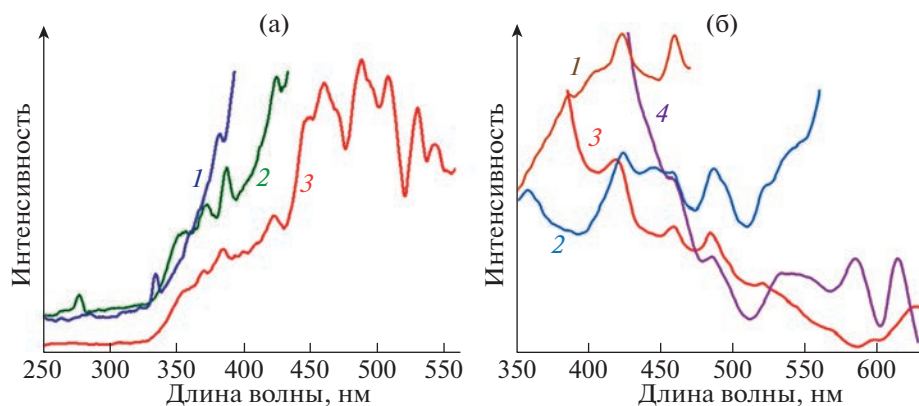


Рис. 2. (а) Спектры возбуждения люминесценции исходного стекла. Длина волны эмиссии, нм: 420 (1); 485 (2); 610 (3). (б) Спектры люминесценции исходного стекла. Длина волны возбуждения люминесценции, нм: 270 (1); 300 (2); 350 (3); 390 (4).

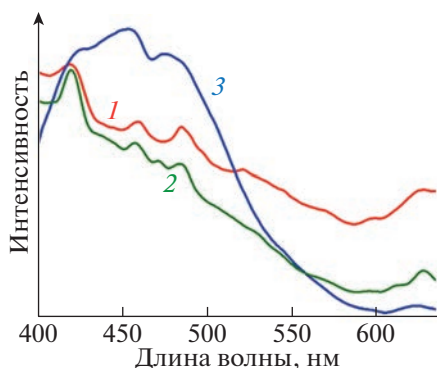


Рис. 3. Влияние температуры термообработки на спектры люминесценции стекла и стеклокристаллических материалов: исходное стекло (1), после термообработки при 900°C (2) и 1000°C (3). Длина волны возбуждения люминесценции 350 нм.

Ионы Eu^{3+} имеют полосы люминесценции не только в красной, но и в зеленой и синей областях спектра. Однако в оксидных стеклах и ситаллах значительно более интенсивной является полоса эмиссии в оранжево-красной области спектра, что описано в многочисленных публикациях. Полосы люминесценции трехвалентного европия в синей и зеленой частях имеют значительно меньшую интенсивность и отчетливо проявляются довольно редко.

Сравнение спектров возбуждения люминесценции ионов Eu^{3+} в исходном стекле для полос люминесценции с $\lambda_{\text{max}} = 485$ нм и $\lambda_{\text{max}} = 610$ нм (рис. 2а, кривые 2 и 3) и спектра люминесценции ионов Eu^{2+} с длиной волны возбуждения люминесценции $\lambda_{\text{ex}} = 270$ нм (рис. 2б, кривая 1) показывает их существенное перекрытие в спектральном диапазоне 400–450 нм. Это позволяет предположить возможность переноса энергии от ионов Eu^{2+} к ионам Eu^{3+} в стекле на основе системы $\text{BaO}-\text{ZrO}_2-\text{SiO}_2-\text{MgF}_2$. Это явление наблюдалось ранее в стеклокристаллическом материале, содержащем нанокристаллы BaF_2 [5], люминофоре $\alpha\text{-Mg}_2\text{Al}_4\text{SiO}_{18}:\text{Eu}^{2+}$ [19] и стеклах и стеклокристаллических материалах системы $\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{MgF}_2$ [8].

Рисунок 3 иллюстрирует влияние температуры термообработки на спектры люминесценции стекла и стеклокристаллических материалов. Четыре различных пика в спектрах люминесценции стеклокристаллических материалов (рис. 3, кривые 2 и 3), наблюдаемые в синей и зеленой областях спектра, могут быть связаны с эмиссией ионов Eu^{2+} в различных сформировавшихся кристаллах.

Полосы люминесценции, наблюдаемые в спектральном диапазоне 450–520 нм, могут быть обусловлены эмиссией ионов Eu^{2+} в кристалли-

ческой матрице Ba_2SiO_4 ($\lambda_{\text{max}} = 503\text{--}514$ нм) [15, 20]. Кристаллическая решетка Ba_2SiO_4 имеет две различные структурные позиции для ионов Ba^{2+} с координационными числами 9 и 10 [18]. Замещение ионов Ba^{2+} ионами Eu в этих разных структурных позициях может приводить к появлению в спектрах люминесценции двух полос эмиссии [18]. Также сине-зеленая полоса люминесценции с длиной волны $\lambda_{\text{em}} = 520$ нм может быть связана с наличием ионов Eu^{2+} , внедренных в кристаллические матрицы BaMgSiO_4 [21], BaSi_2O_5 [22] или $\text{Ba}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ [23].

Данные, приведенные на рис. 3, показывают, что термообработка стекла приводит к заметному росту интенсивности люминесценции в синем и зеленом спектральных диапазонах и значительно уменьшает интенсивность люминесценции в красной области спектра. Это явление объясняется восстановлением ионов Eu^{3+} и внедрением ионов Eu^{2+} в формирующиеся силикатные кристаллы. Подобные процессы наблюдались ранее во многих других силикатных стеклокристаллических материалах и люминофорах [7, 8]. Следует отметить сходство спектральных позиций пиков люминесценции в спектрах исходного стекла (рис. 2б, кривые 1 и 2) и полученных из него стеклокристаллических материалов (рис. 3, кривые 2 и 3), что позволяет предположить структурное подобие люминесцентных спектров Eu^{2+} в этих материалах. Это может быть связано с наличием некоторого фазового разделения в структуре стекла до его кристаллизации [24].

Следует также отметить сложную форму спектра эмиссии стеклокристаллического материала после термообработки при 1000°C, существенно отличающуюся от формы спектров люминесценции однофазных Eu^{2+} -содержащих люминофоров. В спектре этого материала наблюдается широкая сине-зеленая полоса люминесценции с несколькими максимумами, являющаяся результатом наложения нескольких пиков эмиссии ионов Eu^{2+} , внедренных в различные барий-содержащие силикатные кристаллы. Сопоставление кривых 2 и 3 на рис. 3 показывает, что при развитии в материале кристаллизационных процессов наблюдается расширение полосы люминесценции в зеленую область спектра.

Следует также отметить существенное падение интенсивности люминесценции ионов Eu^{3+} в красной области спектра при увеличении температуры обработки до 1000°C (рис. 3, кривая 3). Это объясняется практически полным восстановлением этих ионов и встраиванием образовавшихся ионов Eu^{2+} в формирующиеся силикатные кристаллы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе проиллюстрирована потенциальная возможность конструирования структуры фторсодержащих стеклокристаллических материалов на основе системы $\text{MgO}-\text{BaO}-\text{ZrO}_2-\text{SiO}_2$, активированных ионами европия. Суть данного подхода состоит в том, что редкоземельный активатор (Eu^{2+}) внедряется в формирующиеся в процессе кристаллизации стекла кристаллы барий-содержащих силикатов. Фторсодержащие стекла и стеклокристаллические материалы системы $\text{MgO}-\text{BaO}-\text{ZrO}_2-\text{SiO}_2$, в структуре которых одновременно присутствуют различные Ва-содержащие силикатные кристаллические матрицы, обеспечивающие эффективное внедрение в них ионов Eu^{2+} , были синтезированы традиционным методом. Установлено, что в исходном стекле ионы европия присутствуют в двух валентных состояниях (Eu^{2+} и Eu^{3+}). Процессы кристаллизации, протекающие при термообработке стекла при температурах от 900°C и выше, сопровождаются восстановлением ионов Eu^{3+} и внедрением ионов Eu^{2+} в формирующиеся кристаллы. Эксперименты показали, что кристаллы различных силикатов бария, играющие роль матриц для ионов Eu^{2+} , формируются одновременно в процессе термообработки стекла. Используемый подход к конструированию структуры стеклокристаллических материалов может быть перспективен для создания оптических сред, используемых в мощных светодиодах свечения. Изучение спектров эмиссии и возбуждения люминесценции стекла позволяет предположить возможность передачи энергии возбуждения от ионов Eu^{2+} к ионам Eu^{3+} в стекле на основе системы $\text{BaO}-\text{ZrO}_2-\text{SiO}_2-\text{MgF}_2$.

ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

Авторы признательны РФФИ за поддержку настоящего исследования в рамках проекта № 20-53-05013 РФФИ и НАН Республики Армения.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы декларируют отсутствие какого-либо конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Liu J., Wang Z., He K., Wei L., Zhang Z., Wei Z., Yu H., Zhang H., Wang J. // Opt. Express. 2014. V. 22. № 22. P. 26933–26938. <https://doi.org/10.1364/OE.22.026933>
2. Бульга Д.В., Евстропьев С.К. // Опт. и спектр. 2022. Т. 130. № 9. С. 1455–1463. <https://doi.org/10.21883/OS.2022.09.53309.3617-22>
3. Vu N.-N., Kaliaguine S., Do T.-O. // Adv. Funct. Mater. 2019. V. 29. P. 1901825. <https://doi.org/10.1002/adfm.201901825>
4. Hu T., Ning L., Gao Y., Qiao J., Song E., Chen Z., Zhou Y., Wang J., Molokeev M.S., Ke X., Xia Z., Zhang Q. // Light Sci. Appl. 2021. V. 10. P. 56. <https://doi.org/10.1038/s41377-021-00498-6>
5. Biswas K., Sontakke A.D., Sen R., Annapurna K. // J. Fluoresc. 2012. V. 22. P. 745–752. <https://doi.org/10.1007/s10895-011-1010-4>
6. Lin H., Hu T., Cheng Y., Chen M., Wang Y. // Laser Photon. Rev. 2018. V. 12. № 6. P. 1700344. <https://doi.org/10.1002/lpor.201700344>
7. Nakanishi T., Tanabe S. // J. Light Vis. Env. 2008. V. 32. № 2. P. 93–96. <https://doi.org/10.2150/jlve.32.93>
8. Evstropiev S.K., Shashkin A.V., Knyazyan N.B., Manukyan G.G., Bagramyan V.V., Timchuk A.V., Stolyarova V.L. // J. Non-Cryst. Solids. 2022. V. 580. P. 121386. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2021.121386>
9. Lima S.M., da Cunha Antrade L.H., Silva J.R., Bento A.C., Baesso M.L., Sampaio J.A., de Oliveira Nunes L.A., Guyot Y., Boulon G. // Opt. Express. 2012. V. 20. № 12. P. 12658–12665. <https://doi.org/10.1364/OE.20.012658>
10. Chen D., Xiang W., Liang X., Zhong J., Yu H., Ding M., Lu H., Ji Z. // J. Eur. Ceram. Soc. 2015. V. 35. № 3. P. 859–869. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2014.10.002>
11. Yu H., Zi W., Lan S., Gan S., Zou H., Xu X., Hong G. // Luminescence. 2013. V. 28. № 5. P. 679–684. <https://doi.org/10.1002/bio.2415>
12. Qiao J., Xia Z. // J. Appl. Phys. 2021. V. 129. P. 200903. <https://doi.org/10.1063/5.0050290>
13. Zhao M., Zhang Q., Xia Z. // Acc. Mater. Res. 2020. V. 1. № 2. P. 137–145. <https://doi.org/10.1021/accountsmr.0c00014>
14. Shannon R.D. // Acta Cryst. 1976. V. A32. P. 751–767. <https://doi.org/10.1107/S0567739476001551>
15. Han J.K., Hannah M.E., Piquette A., Talbot J.B., Mishra K.C., McKittrick J. // J. Lumin. 2015. V. 161. P. 20–24. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2014.12.032>
16. Xu J., Zhao Y., Chen J., Mao Z., Yang Y., Wang D. // Luminescence. 2017. V. 32. № 6. P. 957–963. <https://doi.org/10.1002/bio.3277>
17. Ling H., Hu T., Cheng Y., M. Chen, Wang Y. // Laser Photonics Rev. 2018. V. 12. № 6. P. 1700344. <https://doi.org/10.1002/lpor.201700344>
18. Bispo Jr. A.G., Ceccato D.A., Lima S.A.M., Pires A.M. // RSC Adv. 2017. V. 7. P. 53752–53762. <https://doi.org/10.1039/c7ra10494d>
19. Chen J., Liu Y.-G., Liu H., Yang D., Ding H., Fang M., Huang Z. // RSC Adv. 2014. V. 4. P. 18234–18239. <https://doi.org/10.1039/C4RA00452C>
20. Kim D., Jeon K.-W., Jin J.S., Kang S.-G., Seo D.-K., Park J.-C. // RSC Adv. 2015. V. 5. P. 105339–105346. <https://doi.org/10.1039/C5RA19712K>

21. Ji W., Lee M.-H., Hao L., Xu X., Agathopoulos S., Zheng D., Fang C. // *Inorg. Chem.* 2015. V. 54. P. 1556–1562.
<https://doi.org/10.1021/ic502568s>
22. Zhang Q., Wang Q., Wang X., Ding X., Wang Y. // *New J. Chem.* 2016. V. 40. P. 8549–8555.
<https://doi.org/10.1039/C6NJ01831A>
23. Sao S.K., Brahme N., Bisen D.P., Tiwari G. // *Luminescence*. 2016. V. 31. № 7. P. 1364–1371.
<https://doi.org/10.1002/bio.3116>
24. Craievich A.F., Zanotto E.E., James P.F. // *Bull. Minéral.* 1983. V. 106. № 1–2. P. 169–184.

STRUCTURAL DESIGN OF Eu^{2+} -CONTAINING GLASS AND GLASS-CERAMICS BASED ON THE SYSTEM $\text{BaO}-\text{ZrO}_2-\text{SiO}_2-\text{MgF}_2$ FOR LED APPLICATION

S. K. Evstropiev^{a,b,c,#}, Academician of the RAS V. L. Stolyarova^{d,e}, N. B. Kyazyan^f,
G. G. Manukyan^f, and A. V. Shashkin^b

^aITMO University, 197101 St.-Petersburg, Russian Federation

^bJVC “RPA “Vavilov State Optical Institute””, 192171 St.-Petersburg, Russian Federation

^cSaint-Petersburg State Technological Institute (Technical University), 190013 St.-Petersburg, Russian Federation

^dI.V. Grebenshikov Institute of Silicate Chemistry, Russian Academy of Sciences, 199034 St.-Petersburg, Russian Federation

^eSaint-Petersburg State University, 199034 St.-Petersburg, Russian Federation

^fInstitute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Armenia,
0051 Yerevan, Republic of Armenia

[#]E-mail: evstropiev@bk.ru

For the first time, an approach to designing the structure of Eu^{2+} containing silicate glass-ceramics materials has been experimentally implemented, which consists in the fact that rare earth activator is introduced into various crystals formed during glass crystallization. Transparent Eu-containing glass and glass ceramics based on the system $\text{BaO}-\text{ZrO}_2-\text{SiO}_2-\text{MgF}_2$ were prepared by the traditional glass melting method at 1450°C. The crystal structure and properties of materials were characterized by XRD analysis and photoluminescence spectroscopy during different stages of glass crystallization. It is shown that the simultaneous incorporation of Eu into different silicate crystals (Ba_2SiO_4 , BaMgSiO_4 , and BaSiO_3) formed during the glass crystallization leads to the formation of a material with a wide luminescence band in the visible part of the spectrum. The study of photoluminescence and luminescence excitation spectra of the glass suggests the possibility of energy transfer from Eu^{2+} to Eu^{3+} ions. The structures of Eu^{2+} luminescent centers are similar in the glass and glass-ceramics that is related to some phase separation in the glass before crystallization. The study of luminescence properties of prepared materials showed that these materials can be promising for the application in LEDs techniques.

Keywords: glass ceramics, barium silicates, luminescence, Eu^{2+}