

<https://doi.org/10.15407/mineraljournal.39.04.024>

УДК (549 + 666.3) : 535.3

**В.М. Хоменко, А.Н. Таращан, В.В. Рипенко,
А.А. Вишнеvский, А.А. Косоруков**

Институт геохимии, минералогии и рудообразования
им. Н.П. Семененко НАН Украины
03142, г. Киев, Украина, пр. Акад. Палладина, 34
E-mail: vladimir.khom@yahoo.com

СТЕКЛОКЕРАМИКА КАК ИМИТАЦИИ ДРАГОЦЕННЫХ КАМНЕЙ. II. ОПТИЧЕСКИЕ СПЕКТРЫ, ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ, ПРИРОДА ОПАЛЕСЦЕНЦИИ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ СИТАЛЛОВ

Представительная серия из 34 разноокрашенных образцов редкоземельной ювелирной стеклокерамики (РЮСК) была исследована с применением комплекса физических методов с целью уточнения особенностей их строения на атомно-электронном уровне, выяснения природы окраски и опалесценции. Для определения электронной структуры оптически активных центров ионов переходных металлов с недостроенными *d*- и *f*-оболочками применены методы оптической, ИК-спектроскопии, рентген- и фотолюминесценции. Особенности состава и фазового строения РЮСК исследованы методами рентгеноспектрального микроанализа, рентгенофлуоресцентного анализа, рентгеновской дифракции и электронной микроскопии. По химическому составу образцы РЮСК можно разделить на четыре типа: Y-Al-Si (*YAS*), La-Al-Si (*LaAS*), Y-Ti-Al-Si (*YTAS*) и Mg-Zr-Al-Si (*MZAS*), причем подавляющее большинство образцов относится к типу *YAS*. Соотношение между тремя основными группами атомов: Si (Si), Al (Al + Ti + Zr + Sn) и REE (Y + Ln + Ba), остается практически неизменным во всех образцах и составляет примерно 2 : 3 : 1. Алюминий наряду с кремнием преимущественно выступает в роли стеклообразователя и занимает тетраэдрические позиции, тогда как ионы лантаноидов служат модификаторами и входят в крупные позиции стекланной матрицы. Получены спектры электронных *ff*-переходов ионов Nd³⁺, Pr³⁺, Er³⁺, Ho³⁺ в алюмосиликатном стекле, близком по составу к алланиту, в диапазоне 28 000—1000 см⁻¹. Установлено, что окраска РЮСК обусловлена: примесями отдельных трехвалентных ионов лантаноидов: Nd³⁺, Pr³⁺, Er³⁺, Ho³⁺; их комбинациями: Nd³⁺ + Er³⁺, Nd³⁺ + Pr³⁺, Nd³⁺ + Er³⁺ + Ho³⁺; комбинациями ионов лантаноидов с ионами переходных металлов группы железа: Pr³⁺ + Cu²⁺, Pr³⁺ + Fe³⁺, Nd³⁺ + Ni²⁺, Ti⁴⁺ + Er³⁺; отдельными ионами-хромофорами группы железа: Ti⁴⁺, Cu²⁺. Положение максимумов и характер расщепления полос ионов Ln³⁺ в спектрах поглощения образцов РЮСК зависит от состава матрицы стекла, хотя величины соответствующих смещений очень незначительны (10—30 см⁻¹). Показано, что главная отличительная особенность спектров поглощения и люминесценции ионов Nd³⁺ в стекле от таковых в кристаллах природных минералов — слабая выраженность или отсутствие тонкой структуры полос. Это позволяет заключить, что основная масса ионов-хромофоров в РЮСК не входит в состав нанокристаллических фаз, а остается в матрице стекла. Данный вывод подтверждается значительной шириной, неизменностью позиций и соотношения интенсивностей полос излучения Nd³⁺, Pr³⁺ и Er³⁺ в спектрах люминесценции РЮСК. Явление опалесценции, наблюдаемое в образцах РЮСК Mg-Zr состава, связано с объемной кристаллизацией нановключений тетрагональной модификации ZrO₂.

Ключевые слова: ювелирная алюмосиликатная стеклокерамика, редкоземельные элементы, ионы-хромофоры, оптическая спектроскопия, люминесценция, опалесценция, оптически активные центры.

Введение. Цветные стекла на протяжении столетий использовали для имитации традиционных драгоценных камней, главным образом

рубина, изумруда и сапфира. В последние десятилетия, на волне широкого использования стеклокерамических материалов в различных сферах, на рынке появился принципиально новый высокотехнологичный тип имитаций, близко воспроизводящих как некоторые фи-

© В.М. ХОМЕНКО, А.Н. ТАРАЩАН, В.В. РИПЕНКО,
А.А. ВИШНЕВСКИЙ, А.А. КОСУРОВОК, 2017

зические свойства (блеск, прозрачность, твердость, плотность), так и широчайшую цветовую гамму природных самоцветов.

Один из наиболее удачных типов таких имитаций, появившийся в последнее десятилетие на ювелирном рынке, — семейство искусственных продуктов на основе алюмосиликатной стеклокерамики [9, 24, 29 и др.]. Производители декларируют их как прозрачную стеклокерамику $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-LiO}_2$ состава с наноразмерными кристаллами шпинели в матрице стекла [9].

Проведенное нами первое комплексное исследование состава и физических свойств нескольких разноокрашенных образцов таких материалов, известных на рынке под названиями "*nanogem*", "*nanosital*" показало, что они представляют собой алюмосиликатные стекла со значительной добавкой редкоземельных элементов, главным образом иттрия либо лантана, содержащие небольшое количество наноразмерных достоверно не идентифицированных кристаллических фаз [1].

В одном из исследованных образцов редкоземельные элементы были замещены комбинацией Mg + Zr. Установлено, что в качестве хромофоров в изученной стеклокерамике используются ионы лантаноидов Pr^{3+} , Nd^{3+} , Er^{3+} , а также Cu^{2+} . Комбинации оптически-активных центров (ОАЦ) этих примесей в разных пропорциях (до 7 % Ln_2O_3 и 0,4–0,6 % CuO) позволяют получать широкую цветовую гамму имитаций в фиолетово-розовой ($\text{Nd}^{3+} + \text{Er}^{3+}$), желто-зеленой (Pr^{3+}) и сине-зеленой ($\text{Cu}^{2+} + \text{Pr}^{3+}$) гаммах [1].

Таким образом, авторы выявили принципиальные отличия изученного типа имитаций от природных самоцветов. Главные из них — отличия в составе (обязательное присутствие в числе ведущих компонентов, помимо Al_2O_3 и SiO_2 , также Y_2O_3 или La_2O_3 , либо комбинации $\text{MgO} + \text{ZrO}_2$) и природе окраски (основные хромофоры — трехвалентные ионы лантаноидов и Cu^{2+}). Простой отличительной чертой редкоземельной ювелирной стеклокерамики (РЮСК) от природных самоцветов, за исключением кубических (гранаты, шпинель), служит ее оптическая изотропия.

Вместе с тем, за рамками первой статьи остался широкий круг вопросов оптической спектроскопии и люминесценции РЮСК, отнесения полос поглощения в их спектрах к конкретным $f\text{-}$ переходам, выяснение приро-

ды окраски ранее не изучавшихся образцов, окрашенных в оранжевые и насыщенно красные тона. Требуется углубленного изучения кристаллохимия редкоземельных ситаллов, природа нанокристаллических фаз и их влияние на окраску и опалесценцию РЮСК.

Актуальность детального оптико-спектроскопического изучения образцов РЮСК обусловлена еще и тем, что они позволяют получить эталонные спектры отдельных катионов лантаноидов в алюмосиликатных матрицах. Такие данные имеют неопределимое значение для надежной интерпретации сложных спектров поглощения слабо прозрачных метамиктных РЗЭ-содержащих силикатов (минералы группы алланиита, бритолизит, циркон, церит и др.), в которых, как правило, присутствуют сразу несколько ОАЦ лантаноидов. До сих пор спектры поглощения этой группы минералов остаются практически неизученными [3, 8].

В этой статье представлены результаты комплексного исследования указанных выше аспектов строения и спектроскопии РЮСК.

Материалы и методы исследования. Для детального исследования оптико-спектроскопических и люминесцентных характеристик, состава и строения РЮСК были отобраны 34 разноокрашенные образца, в том числе с эффектами изменения цвета (в зависимости от источника освещения) и опалесценции (табл. 1). Данные о составе и окраске шести из них были опубликованы ранее [1] и в табл. 1 не приводятся. Образцы в виде сырья и ограненного материала были приобретены у производителя на *Diamond, Gem & Pearl Show* в Гонконге (Китай), далее в статье используются их оригинальные номера. Для изучения влияния состава матрицы на спектроскопические параметры ионов с незаполненными f -оболочками мы дополнительно исследовали образцы Na-Al-P (*NAP*) и Ca-Al-Si-P (*CASP*) стекол с добавками Nd^{3+} и Er^{3+} соответственно.

Для изучения электронной структуры входящих в образцы РЮСК ОАЦ ионов переходных металлов с недостроенными d - и f -оболочками применены методы *оптической, ИК-спектроскопии, рентген- и фотолюминесценции*. Методика, приборы и условия оптико-спектроскопических исследований РЮСК описаны в [1].

Спектры *фотолюминесценции* (ФЛ) и *рентгенолюминесценции* (РЛ) исследуемых ситаллов регистрировались в диапазонах 220–1000 нм

Таблица 1. Химический состав (средние значения по данным семи точечных анализов, вес. %) и цвет образцов РЮСК
 Table 1. Chemical composition (mean values from 7 point analyses, % mass) and color of REJGC samples

Oxides	Samples (numbers and colors)																												
	001	002	007	0014-3	21	46	A-60	A-75	A-111	115	139	144	202	205	A-657	A-677	A-756	B-1298	ANZ-1536	A-1582	1782	B-1797	A-2092	A-2244	A-2248	A-2299	A-2869	A-4078	
SiO ₂	36.50	35.86	23.24	35.12	24.69	27.47	24.68	25.27	24.02	27.33	26.74	23.52	28.67	26.67	30.31	31.16	29.01	16.79	27.51	24.68	24.46	29.04	28.67	27.80	26.48	28.75	27.57	28.51	
TiO ₂	B. d.	B. d.	10.01	B. d.	B. d.	B. d.	B. d.	B. d.	B. d.	B. d.	B. d.	12.73	B. d.	B. d.	B. d.	B. d.	B. d.	B. d.	B. d.	B. d.	B. d.	B. d.	B. d.	B. d.	B. d.	B. d.	B. d.	B. d.	0.05
ZrO ₂	10.59	8.51	B. d.	9.68	0.07	0.27	B. d.	B. d.	1.68	3.29	B. d.	0.25	B. d.	B. d.	1.77	B. d.	1.80	1.01	2.36	B. d.	5.16	2.30	B. d.	2.43	1.74	3.18	B. d.	2.80	
SnO ₂	0.76	0.91	B. d.	B. d.	B. d.	B. d.	B. d.	B. d.	0.85	0.85	B. d.	B. d.	B. d.	B. d.	0.86	B. d.	B. d.	B. d.	B. d.	B. d.	B. d.	B. d.	B. d.	B. d.	B. d.	B. d.	0.47	0.65	B. d.
Al ₂ O ₃	33.17	32.58	30.34	29.26	38.28	37.07	39.84	38.34	31.23	36.34	35.53	31.16	36.64	38.47	32.97	36.29	35.34	32.31	32.60	39.57	37.17	31.97	34.20	35.96	38.95	32.58	35.69	36.95	
Y ₂ O ₃	B. d.	B. d.	27.85	B. d.	35.08	33.68	34.14	34.39	B. d.	26.14	31.54	28.31	28.83	25.45	26.32	25.80	30.62	B. d.	16.94	34.20	28.78	21.64	31.06	32.41	31.60	23.90	25.16	28.37	
La ₂ O ₃	B. d.	B. d.	B. d.	B. d.	B. d.	B. d.	B. d.	B. d.	43.04	B. d.	B. d.	B. d.	B. d.	B. d.	B. d.	B. d.	B. d.	29.92	B. d.	B. d.	B. d.	B. d.	B. d.	B. d.	B. d.	B. d.	B. d.	B. d.	B. d.
Ce ₂ O ₃	B. d.	B. d.	3.41	B. d.	B. d.	1.02	0.34	B. d.	B. d.	B. d.	B. d.	4.14	B. d.	B. d.	B. d.	B. d.	0.12	B. d.	B. d.	0.68	0.11	B. d.	B. d.	1.28	1.20	B. d.	B. d.	0.26	
Pr ₂ O ₃	B. d.	B. d.	B. d.	7.44	B. d.	B. d.	0.52	B. d.	B. d.	B. d.	3.63	B. d.	B. d.	B. d.	B. d.	B. d.	B. d.	B. d.	10.61	B. d.	B. d.	B. d.	3.58	B. d.	B. d.	B. d.	B. d.	B. d.	
Nd ₂ O ₃	B. d.	B. d.	B. d.	B. d.	B. d.	B. d.	B. d.	B. d.	B. d.	4.15	2.56	B. d.	4.98	B. d.	5.72	6.36	0.02	3.52	9.98	B. d.	B. d.	5.22	B. d.	B. d.	B. d.	B. d.	5.53	B. d.	
Ho ₂ O ₃	B. d.	B. d.	B. d.	B. d.	B. d.	B. d.	B. d.	B. d.	B. d.	B. d.	B. d.	B. d.	B. d.	B. d.	B. d.	B. d.	B. d.	9.38	B. d.	B. d.	B. d.	B. d.	B. d.	B. d.	B. d.	B. d.	B. d.	8.79	B. d.
Er ₂ O ₃	B. d.	3.54	5.15	B. d.	B. d.	B. d.	B. d.	B. d.	B. d.	B. d.	B. d.	B. d.	B. d.	B. d.	B. d.	B. d.	B. d.	7.07	B. d.	0.30	B. d.	8.22	B. d.	B. d.	B. d.	B. d.	5.59	B. d.	B. d.
MgO	18.64	18.46	B. d.	16.06	B. d.	B. d.	B. d.	B. d.	B. d.	B. d.	B. d.	B. d.	B. d.	B. d.	B. d.	B. d.	0.78	B. d.	B. d.	B. d.	B. d.	B. d.	B. d.	B. d.	B. d.	B. d.	B. d.	B. d.	1.03
BaO	B. d.	B. d.	B. d.	1.91	0.99	B. d.	B. d.	1.35	B. d.	1.90	B. d.	B. d.	B. d.	1.82	2.05	B. d.	2.31	B. d.	B. d.	B. d.	4.13	1.61	1.50	B. d.	B. d.	B. d.	2.14	2.03	
CuO	B. d.	B. d.	B. d.	0.53	0.89	0.49	0.48	0.65	B. d.	B. d.	B. d.	B. d.	B. d.	B. d.	B. d.	B. d.	B. d.	B. d.	B. d.	0.57	0.19	B. d.	0.99	0.12	0.03	B. d.	B. d.	B. d.	
NiO	B. d.	B. d.	B. d.	B. d.	B. d.	B. d.	B. d.	B. d.	B. d.	B. d.	B. d.	0.14	0.63	B. d.	B. d.	0.39	B. d.	B. d.	B. d.	B. d.	B. d.	B. d.	B. d.	B. d.	B. d.	B. d.	B. d.	B. d.	
Total	100 ¹	100 ²	100	100	100	100	100	100	100 ³	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100

Примечание. Суммы оксидов в микрозондовых анализах нормализованы к 100 %. Содержание ZrO₂, SnO₂, BaO и Ce₂O₃ откорректировано с учетом данных РФА. В. d. — ниже пределов чувствительности метода. В сумму анализа включено: ¹ — 0,34 % CaO; ² — 0,14 % CaO; ³ — 0,03 % V₂O₅; c. ch — образцы с эффектом изменения цвета. Подчеркнут цвет образцов с эффектом опалесценции.

Note. Sum of oxides in microprobe analyses is normalized to 100 %. Contents of ZrO₂, SnO₂, BaO and Ce₂O₃ were corrected using XRF data. B. d. — below the detection limits. Total includes: ¹ — 0.34 % CaO; ² — 0.14 % CaO; ³ — 0.03 % V₂O₅; c. ch — samples with "color change" effect. Underlined numbers — samples with opalescence.

(РЛ) и 300—900 нм (ФЛ) при комнатной температуре с помощью дифракционного монохроматора МДР-23 (обратная линейная дисперсия 1,3 нм/мм). Излучение от исследуемых образцов фокусировалось на входную щель монохроматора, интенсивность монохроматического излучения измерялась фотоумножителями ФЭУ-100 и ФЭУ-106 с последующим усилением сигнала и записью его на автоматическом регистрирующем электрометре Z-4. Полученные спектры оцифрованы с помощью компьютерной программы, после чего их интенсивность откорректирована путем внесения поправки на неравномерную спектральную чувствительность ФЭУ. Для расчета поправок использован спектр эталонных ламп СИ с известным распределением энергии излучения в области 350—1000 нм.

Источником возбуждения РЛ служил рентгеновский аппарат УРС-55, оснащенный рентгеновской трубкой БСВ-2 с вольфрамовым анодом, работающей в режиме 45 кВ и 20 мА. Тонкие плоскопараллельные пластинки или порошок исследуемых ситаллов крепились на бериллиевое дно металлической кюветы, установленной в 1 см от окна рентгеновской трубки.

В качестве источника возбуждения ФЛ использовалась ртутная лампа высокого давления ДРШ-250, излучение которой ($\lambda_{\max} = 365$ нм) после прохождения через светофильтры (УФС6-3 и водный раствор медного купороса) фокусировалось на находящийся в криостате образец. Метод ФЛ использован в данной работе как вспомогательный, для уточнения данных РЛ. В дальнейшем тексте и таблицах приводятся параметры РЛ.

ИК-спектры поглощения в диапазоне 7000—2000 см^{-1} были получены в Техническом Университете Берлина на автоматизированном FTIR спектрометре Bruker IFS-66, оснащенный ИК-микроскопом. Спектры накапливались в течение 124 циклов. Диаметр оптического зонда составлял 90 мк, шаг сканирования — 2 см^{-1} , спектральное разрешение — 4 см^{-1} . В качестве образцов использованы те же плоскопараллельные полированные пластинки, что и для оптико-спектроскопических, люминесцентных, электронно-микроскопических исследований и рентгеноспектрального микроанализа.

Особенности химического и фазового состава РЮСК исследованы с применением

методов *рентгеноспектрального микроанализа, рентгенофлуоресцентного анализа, рентгеновской дифракции и электронной микроскопии*. Рентгеноспектральный микроанализ проведен с помощью энергодисперсионной системы JED-2300, установленной на растровом электронном микроскопе JSM-6700F (JEOL). Рентгенофлуоресцентный анализ (РФА) (спектрометр ARL Optim'X WDXRF, Thermo Scientific) применен для уточнения содержания ряда элементов, а также с целью проверки РЮСК на наличие микропримесей. Более детально методология рентген-дифракционных, электронно-микроскопических исследований и рентгеноспектрального микроанализа РЮСК изложена в [1].

Определение содержания лития и бериллия методами пламенной хроматографии и ICP, соответственно, в четырех ранее изученных образцах РЮСК разного состава показало отсутствие этих легких элементов в значимых количествах [1].

Результаты исследования. *Химический состав и фазовое строение.* Исследованные нами ранее образцы РЮСК представляли собой алюмосиликатную стеклокерамику (ситаллы), в которой роль модификаторов структуры играли редкоземельные элементы Y либо La, а в одном случае — пара (Mg + Zr). Принимая во внимание большое разнообразие окрасок РЮСК, при подготовке данной работы мы дополнительно определили состав 28 разноокрашенных образцов, в том числе проявляющих эффекты изменения окраски при разных источниках излучения и опалесценции. Были получены и интерпретированы также дифрактограммы трех ранее не изученных образцов РЮСК, в двух из которых проявляется эффект опалесценции.

Из приведенных в табл. 1 результатов следует, что большинство изученных ситаллов имеют иттрий-алюмосиликатный состав. В трех образцах вместо Y в качестве модификатора структуры использован La, в четырех — редкоземельные модификаторы заменены комбинацией магния и циркония, а в двух — в качестве промежуточного элемента, помимо Al, использован титан. Таким образом, по химическому составу основных компонентов среди изученных образцов РЮСК можно выделить четыре группы: Y-Al-Si (YAS), La-Al-Si (LaAS), Y-Ti-Al-Si (YTAS) и Mg-Zr-Al-Si (MZAS), причем подавляющее большинство (25 образцов из 34,

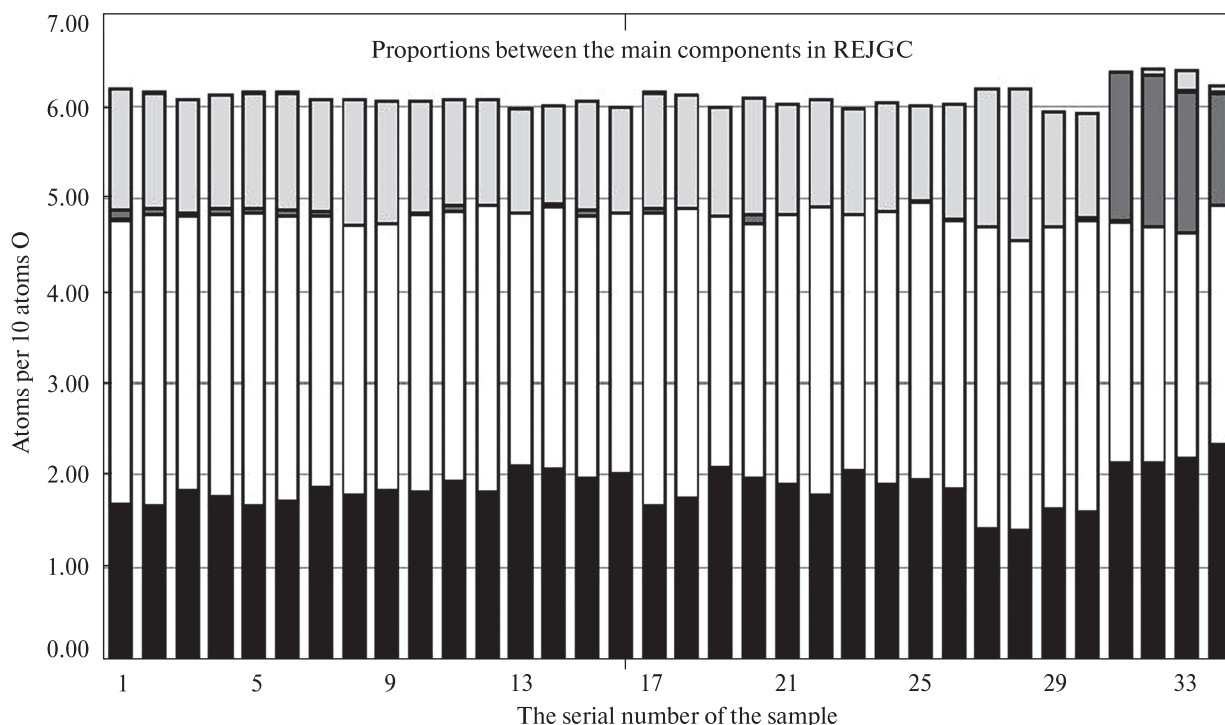


Рис. 1. Диаграмма составов РЮСК (снизу вверх): черный цвет — стеклообразующий элемент (Si); белый — промежуточные элементы (Al + Ti + Zr + Sn); темно-серый — мелкие модификаторы (Mg + Fe + Cu + Ni); светло-серый — крупные модификаторы (Y + Ln + Ba). Группы образцов РЮСК по составу: 1–25 — YAS, 26–28 — LaAS, 29–30 — YTAS, 31–34 — MZAS (см. текст)

Fig. 1. Diagram of REJGC compositions. From the bottom up: black color — glass-forming element (Si); white — intermediate elements (Al + Ti + Zr + Sn); dark gray — small modifiers (Mg + Fe + Cu + Ni); light gray — large modifiers (Y + Ln + Ba). Groups of REJGC samples by composition: 1–25 — YAS, 26–28 — LaAS, 29–30 — YTAS, 31–34 — MZAS (see text)

включая изученные ранее [1]), относятся к первой группе.

Во всех типах РЮСК в виде примесей (от 0, *n* до 10 %) могут присутствовать оксиды хромофоров, роль которых в первую очередь выполняют трехвалентные ионы редкоземельных элементов Pr, Nd, Ho и Er. Суммарное содержание оксидов REE в YAS- и LaAS РЮСК составляет 29–50 %. Из переходных металлов группы железа в некоторых образцах установлены Cu, Ti, Ni, Fe, V. Особое значение имеет примесь CuO, которая неизменно присутствует (до 1 %) во всех ситаллах синего цвета (табл. 1). Кроме того, часть образцов в значимых количествах содержит Ce, Ba, Sn и Ca.

Так как в различных типах РЮСК в качестве главных компонентов состава присутствуют элементы с огромной разницей в атомном весе — от 24,31 (Mg) до 138,91 (La), то для понимания истинного вклада того либо иного элемента в структуру РЮСК удобнее сравнивать их атомные количества. На рис. 1 приведена диаграмма, отражающая состав проанализи-

рованных образцов РЮСК в виде количества атомов основных компонентов, нормированных на 10 атомов кислорода. Обращает на себя внимание, что соотношение между тремя основными группами атомов: Si (Si), Al (Al + Ti + Zr + Sn) и REE (Y + Ln + Ba), остается практически неизменным во всех образцах РЮСК и составляет примерно 2 : 3 : 1. Из этого соотношения выпадают лишь образцы, в которых роли модификаторов вместо REE используются Zr и Mg либо Ti (рис. 1). В них соотношения между основными элементами при нормировании на 10 O составляют, соответственно: Si:Al:Zr:Mg ~ 2,2:2,3:0,3:1,5 и Si:Al:Ti:Y ~ 1,6:2,5:0,3:1. Таким образом, в первом случае возрастает роль кремния за счет алюминия, а во втором — соотношение между этими двумя стеклообразующими элементами остается прежним (~ 2 : 3), однако их атомные количества уменьшаются.

В данной работе были исследованы рентгенодифракционным методом три не изучавшихся ранее образца РЮСК: два (001 и 0014/3) — с

эффектом опалесценции, и один (007) — прозрачный титансодержащий образец группы *YTAS*. Рентгенограмма обр. 007 не отличается от описанных ранее образцов РЮСК из групп *YAS* и *LaAS* [1], тогда как в опалесцирующих образцах установлена дополнительная кристаллическая фаза, отсутствующая в близких по составу прозрачных ситаллах (рис. 2).

На основании анализа файлов рентгеноструктурной базы данных [12], линия в области 35° , двойные пики в диапазонах $40\text{--}42^\circ$, $59\text{--}60^\circ$ и $70\text{--}72^\circ$, а также слабый максимум около 75° углов 2θ отнесены к тетрагональной модификации ZrO_2 . Этот вывод подтверждается тем, что оба опалесцирующих образца по своему составу относятся к Zr-содержащей группе РЮСК (*MZAS*). Дифрактограмма интенсивно опалесцирующего обр. 001 содержит полный набор перечисленных полос, тогда как на дифрактограмме обр. 0014/3 со слабой опалесценцией заметны лишь наиболее интенсивные полосы на 35° и 59° углов 2θ (рис. 2). Отметим также, что во всех вновь изученных образцах отсутствуют пики в районе $13,4\text{--}13,8^\circ$ и $28,2\text{--}28,3^\circ$ углов 2θ , наблюдавшиеся ранее в РЮСК [1].

Оптические спектры. Комбинации ОАЦ разноокрашенных образцов. Ранее на основе изучения шести образцов нами были описаны три типа оптических спектров, характерных для РЮСК сине-, желто-зеленых и фиолетово-розовых тонов [1]. Их конфигурации определялись, соответственно, полосами поглощения ионов Cu^{2+} , Pr^{3+} и парой ОАЦ $Nd^{3+} + Er^{3+}$. Исследование представительной коллекции образцов (табл. 1) показало, что набор ионов-хромофоров и их сочетаний, применяемых для достижения уникальной цветовой гаммы РЮСК, не исчерпывается установленными ранее. Он включает в себя более широкий круг ОАЦ как ионов лантаноидов, так и переходных элементов группы железа.

В оптических спектрах поглощения большинства РЮСК всех типов, за исключением Ti-содержащих (*YTAS*), наблюдаются многочисленные узкие полосы, которые по своей спектральной позиции, конфигурации и в соответствии с данными о составе исследуемых ситаллов, можно уверенно отнести к полосам *ff*-переходов в ионах лантаноидов. Большинство этих полос имеют тонкую структуру. В исследованных образцах были установлены полосы поглощения ионов Pr^{3+} , Nd^{3+} , Er^{3+} и

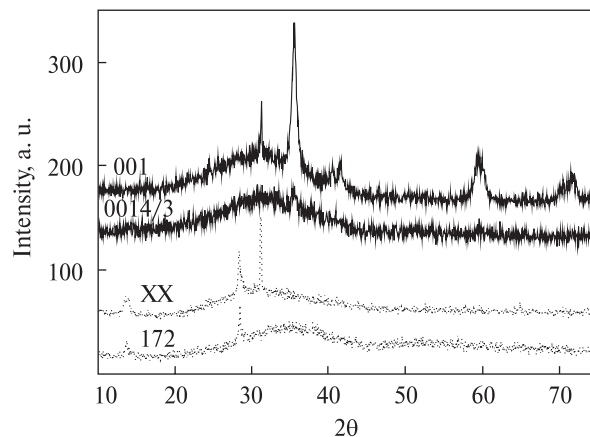


Рис. 2. Дифрактограммы образцов РЮСК в области $10\text{--}75^\circ$ углов 2θ : прозрачных (172, XX) и опалесцирующих (001, 0014/3). Номера образцов на этом и последующих рисунках соответствуют номерам в табл. 1 и номерам изученных ранее образцов [1]

Fig. 2. X-ray diffraction patterns of REJGC samples in the range $10\text{--}75^\circ$ 2θ : transparent (172, XX) and opalescent (001, 0014/3). The sample numbers here and in the following figures are the same as in Table 1 and in the previously published work [1]

Ho^{3+} (рис. 3.) В основном в РЮСК наблюдаются спектры сразу двух или даже трех из перечисленных ионов, что затрудняет интерпретацию отдельных полос вследствие их суперпозиции. В некоторых образцах, однако, удалось получить спектры одиночных ОАЦ Pr^{3+} и Ho^{3+} (рис. 3, *a, c*), а в случае Er^{3+} и Nd^{3+} в качестве реперных были использованы спектры стекол *NAP:Nd* и *CASP:Er* (рис. 3, *b*). Полученные данные позволили, используя литературные источники [2, 4, 11, 13, 14, 17, 20, 23, 28, 30], приписать к конкретным электронным переходам все наблюдаемые в спектрах РЮСК полосы лантаноидов (табл. 2). Важно отметить, что в изученных образцах не наблюдались полосы ионов Ln^{2+} . Проведенные исследования позволяют заключить, что для достижения желаемых окрасок РЮСК производители обычно используют определенные комбинации ОАЦ ионов лантаноидов и их сочетания с ОАЦ ионов группы железа. К наиболее распространенным в РЮСК сложным системам ОАЦ ионов Ln^{3+} следует отнести пару Nd^{3+} и Er^{3+} (рис. 3, *d*), применяемую в РЮСК фиолетово-розовой гаммы и описанную ранее [1]. Гораздо реже в ситаллах с эффектом изменения цвета встречаются треххромофорная система $Nd^{3+} + Er^{3+} + Ho^{3+}$ (рис. 3, *e*) и комбинация $Nd^{3+} + Pr^{3+}$ (рис. 3, *f*).

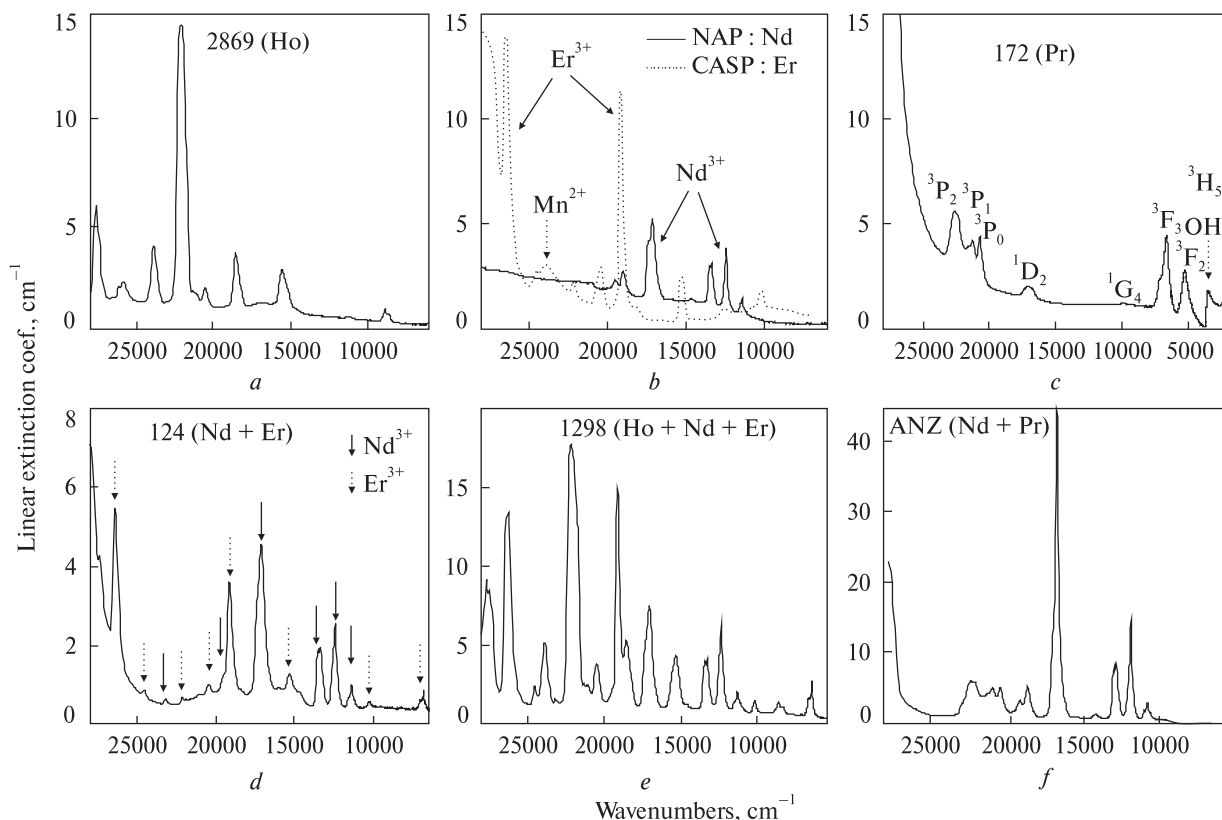


Рис. 3. Оптические спектры поглощения ионов отдельных Ln^{3+} ($a-c$) и их типичных комбинаций ($d-f$) в видимом и ближнем ИК-диапазоне в образцах РЮСК. Рядом с номерами образцов в скобках здесь и далее указаны ионы, вызывающие поглощение. $\text{NAP} : \text{Nd}$ и $\text{CASP} : \text{Er}$ — $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$ и $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$ стекла, активированные ионами Nd и Er соответственно

Fig. 3. Optical absorption spectra of individual Ln^{3+} ions ($a-c$) and their typical combinations ($d-f$) in the visible and NIR regions in REJGC samples. In the brackets near the sample numbers here and below are ions that are responsible for the absorption. $\text{NAP} : \text{Nd}$ and $\text{CASP} : \text{Er}$ are $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$ and $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$ glasses activated by Nd and Er ions, respectively

Примеры использования только хромофоров группы железа довольно редки. В изученной серии были обнаружены единичные образцы, окрашенные ОАЦ Cu^{2+} и $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Ti}^{4+}$, а также их сочетанием (рис. 4, a, b). Благодаря спектральному положению и высокой интенсивности полос поглощения в их спектрах [3, 6, 19 и др.], эти хромофоры используются для получения насыщенных синих (Cu^{2+}) и желто-оранжевых (Ti^{4+}) цветов.

Среди обнаруженных в РЮСК комбинированных систем ОАЦ с участием как лантаноидов, так и ионов переходных металлов группы железа, наиболее распространена пара $\text{Pr}^{3+} + \text{Cu}^{2+}$ (рис. 4, c), изменение соотношения хромофоров в которой позволяет варьировать окраску в диапазоне от желто-зеленой (Pr^{3+}) до синей (Cu^{2+}). Этот эффект обусловлен тем, что широкая полоса поглощения в районе $13000-11000 \text{ cm}^{-1}$ разрешенного перехода ${}^2E_g \rightarrow {}^2T_{2g}$

в спектрах Cu^{2+} смещает область пропускания в синюю часть спектра, в то время как полосы поглощения ионов Pr^{3+} , напротив, ограничивают пропускание в коротковолновой части видимого диапазона [1] (рис. 3, c ; 4, c).

Помимо пары $\text{Pr}^{3+} + \text{Cu}^{2+}$, в спектрах РЮСК были обнаружены также комбинированные системы ОАЦ ионов групп железа и лантаноидов в виде пар $\text{Pr}^{3+} + \text{Fe}^{3+}$, где влияние Fe^{3+} проявляется в росте полос поглощения в коротковолновой области вследствие переноса заряда $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$, $\text{Ti}^{4+} + \text{Er}^{3+}$ и $\text{Nd}^{3+} + \text{Ni}^{2+}$ (рис. 4, d). Последнее сочетание интересно тем, что с его помощью удается получить насыщенную красную окраску. Этот эффект достигается благодаря наложению на наиболее интенсивную в спектре ионов Ni^{2+} широкую полосу разрешенного перехода ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}$ (3P) в районе 23000 cm^{-1} [3, 19] узких пиков коротковолновых переходов ионов Nd^{3+} , в пер-

вую очередь полосы при $23\,200\text{ см}^{-1}$ ($4I_{9/2} \rightarrow 2G_{9/2} + 4G_{11/2}$) (рис. 4, *d*; табл. 2). В длинноволновой области у края видимого диапазона также наблюдается наложение полос Nd^{3+} (переходы $4I_{9/2} \rightarrow 4F_{7/2} + 4S_{3/2}$, $4I_{9/2} \rightarrow 4F_{5/2} + 2H_{9/2}$ и $4I_{9/2} \rightarrow 4F_{3/2}$) [4, 20, 23, 28] на широкую полосу ионов Ni^{2+} в районе $12\,000\text{ см}^{-1}$ ($3A_{2g} \rightarrow 3T_{1g}$ ($3F$)). Отметим, что в спектрах РЮСК наблюдается длинноволновое смещение (до $1\,000\text{ см}^{-1}$) полос поглощения Ni^{2+} , по сравнению с их типичным положением в спектрах минералов, где ионы Ni^{2+} располагаются, как правило, в искаженных магниевых окта-

эдрах [3, 19]. Это свидетельствует о существенно больших размерах и, соответственно, меньшей силе кристаллического поля в позициях Ni^{2+} в редкоземельной стеклокерамике, по сравнению со структурами силикатов.

Спектры поглощения образцов РЮСК, в которых замечен эффект опалесценции, отличаются от прозрачных образцов с идентичным набором ОАЦ широким краем коротковолнового поглощения, перекрывающим весь видимый диапазон. На этот фон накладываются узкие линии *ff*-переходов в различных ионах лантаноидов (рис. 5), которые и обуславлива-

Таблица 2. Отнесение полос поглощения в спектрах РЮСК к электронным *ff*-переходам в ионах лантаноидов
 Table 2. Assignments of absorption bands in REJGC optical absorption spectra to *ff*-electronic transitions in lanthanide ions

Ion	Electronic transition	Absorption band, cm^{-1}	Ion	Electronic transition	Absorption band, cm^{-1}
Pr^{3+}	$3H_4 \rightarrow 3P_2$	22 620, 22 400	Nd^{3+}	$4I_{9/2} \rightarrow 4D_{3/2} + 4D_{5/2} + 4D_{1/2}$	28 470, 27 850, 27 400
	$\rightarrow 1I_6 + 3P_1$	21 560, 21 190		$\rightarrow 2G_{9/2} + 4G_{11/2}$	23 220, 21 120
	$\rightarrow 3P_0$	20 700		$\rightarrow 4G_{7/2}$	19 480
	$\rightarrow 1D_2$	17 180, 17 060, 16 830		$\rightarrow 4G_{5/2} + 2G_{7/2}$	17 400, 17 120
	$\rightarrow 1G_4$	9 850		$\rightarrow 4F_{9/2}$	14 640
	$\rightarrow 3F_4$	7 160		$\rightarrow 4F_{7/2} + 4S_{3/2}$	13 460, 13 360
	$\rightarrow 3F_3$	6 640		$\rightarrow 4F_{5/2} + 2H_{9/2}$	12 400
	$\rightarrow 3F_2$	5 240		$\rightarrow 4F_{3/2}$	11 600, 11 360
	$\rightarrow 3H_6$	4 210		$\rightarrow 4I_{15/2}$	5 800
	$\rightarrow 3H_5$	2 110		$\rightarrow 4I_{13/2}$	4 170
Er^{3+}	$4I_{15/2} \rightarrow 4G_{11/2}$	26 390	Ho^{3+}	$5I_8 \rightarrow 5G_5 + 3H(4)_6$	27 650, 27 400
	$\rightarrow 2H_{9/2}$	24 540		$\rightarrow 3K(2)_7 + 5G_4$	26 170, 25 880
	$\rightarrow 4F_{5/2} + 4F_{3/2}$	22 630, 22 100		$\rightarrow 5G_5$	23 910
	$\rightarrow 4F_{7/2}$	20 450		$\rightarrow 5G_6 + 5F_1$	22 120
	$\rightarrow 2H_{11/2}$	19 145		$\rightarrow 3K(2)_8 + 5F_2$	21 370, 21 100
	$\rightarrow 4S_{3/2}$	18 380		$\rightarrow 5F_3$	20 590
	$\rightarrow 4F_{9/2}$	15 320		$\rightarrow 5F_4 + 5S_2$	18 560
	$\rightarrow 4I_{9/2}$	12 570		$\rightarrow 5F_5$	15 560
	$\rightarrow 4I_{11/2}$	10 240		$\rightarrow 5I_5$	11 255, 10 950
	$\rightarrow 4I_{13/2}$	6 680, 6 525		$\rightarrow 5I_6$	8 675, 8 380

Примечание. Отнесение полос проведено в соответствии с литературными данными [2, 4, 11, 13, 14, 17, 20, 23, 28, 30].

Note. Assignments of the bands were done in accordance with publications [2, 4, 11, 13, 14, 17, 20, 23, 28, 30].

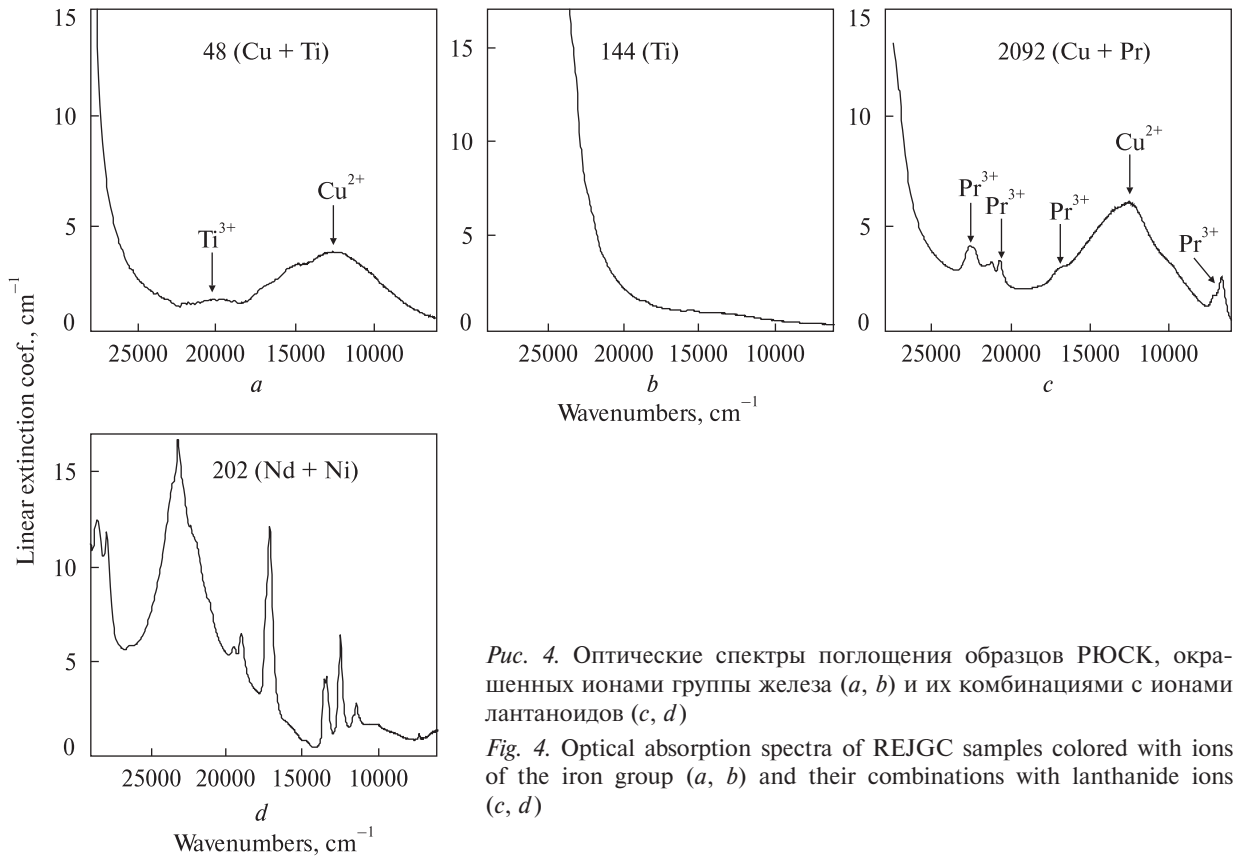


Рис. 4. Оптические спектры поглощения образцов РЮСК, окрашенных ионами группы железа (а, б) и их комбинациями с ионами лантаноидов (с, д)

Fig. 4. Optical absorption spectra of REJGC samples colored with ions of the iron group (a, b) and their combinations with lanthanide ions (c, d)

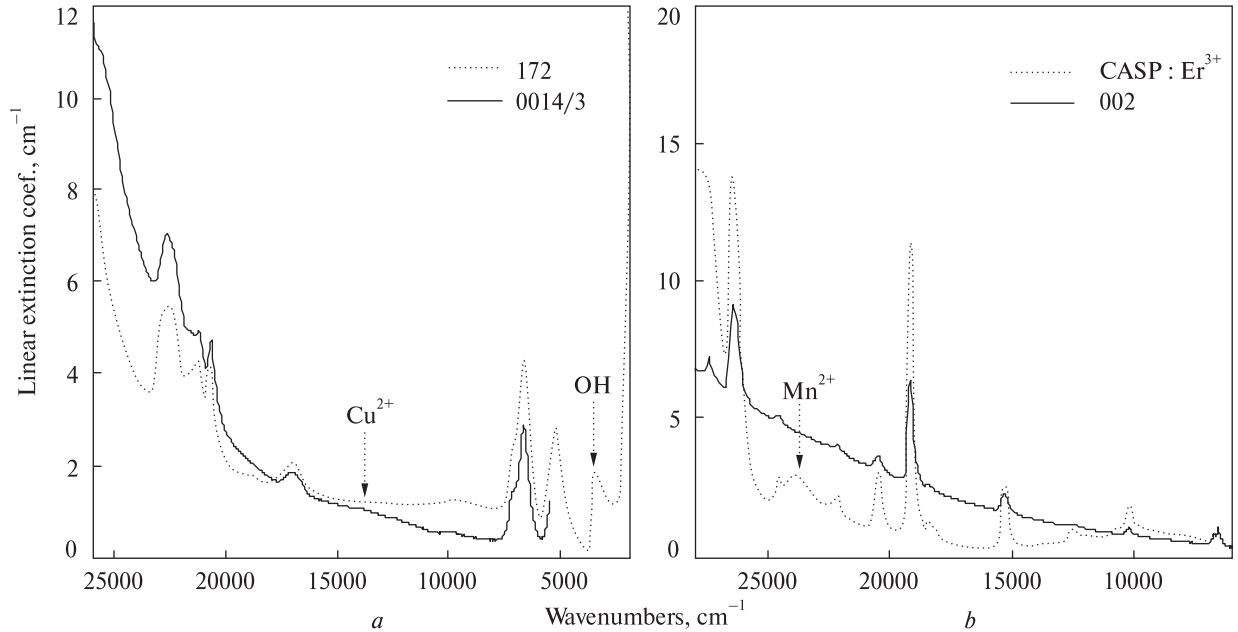


Рис. 5. Оптические спектры поглощения образцов РЮСК, проявляющих опалесценцию (сплошные линии). Для сравнения приведены спектры прозрачных стекол, активированных теми же ионами лантаноидов: Pr³⁺ (а) и Er³⁺ (б)

ют характерные тона окраски. В молочно-белом сильно опалесцирующем обр. 001 ионы-хромофоры отсутствуют (табл. 1), а его спектр

напоминает спектры Li-Al-Si стеклокерамики, насыщенной нанокристаллическими включениями [15].

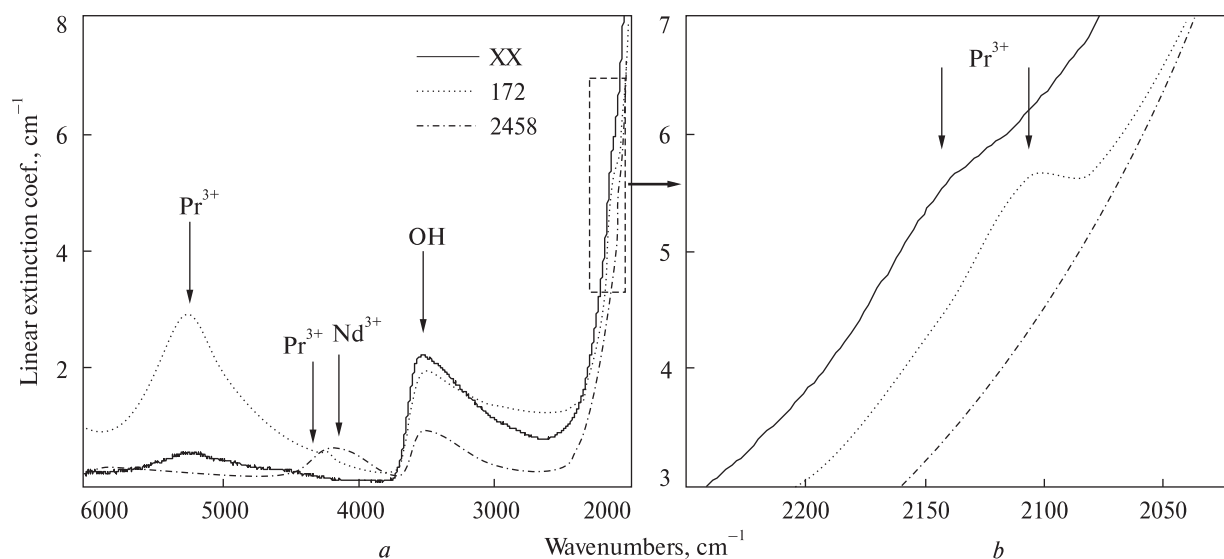


Рис. 6. ИК спектры образцов РЮСК разного состава в диапазоне 3680—2000 cm^{-1} (a), их увеличенная деталь в области 2300—2000 cm^{-1} (b)

Fig. 6. IR spectra in REJGC samples of a different composition in the range 3680—2000 cm^{-1} (a) and their enlarged detail in the region 2300—2000 cm^{-1} (b)

ИК-спектроскопия. В ближнем ИК-диапазоне спектров прозрачных образцов РЮСК из групп YAS, LaAS и MZAS присутствует широкая асимметричная полоса валентных колебаний групп OH с максимумом в районе 3520 cm^{-1} (рис. 6). Форма и положение этой полосы характерны для стеклокерамических алюмосиликатных материалов [16, 27 и др.], что свидетельствует о близких PTX-режимах их изготовления. При частотах около 2000 cm^{-1} во всех спектрах наблюдается резкий подъем поглощения, обусловленный первым обертоном валентных колебаний Si—O [18, 29 и др.].

Кроме перечисленных выше общих особенностей изученных ИК-спектров РЮСК, в данном диапазоне в разных образцах проявляются также полосы поглощения наиболее низкочастотных $f\bar{f}$ -переходов в ионах Nd^{3+} и Pr^{3+} — в районе 4200 cm^{-1} ($4I_{9/2} \rightarrow 4I_{13/2}$) и при 2100, 4200 и 5250 cm^{-1} ($3H_4 \rightarrow 3H_5$, $3H_4 \rightarrow 3H_6$, $3H_4 \rightarrow 3F_2$), соответственно, (рис. 6, табл. 2). Следует отметить, что в зависимости от состава РЮСК, положение максимума полосы перехода $3H_4 \rightarrow 3H_5$ в ионах Nd^{3+} смещается на ~30 cm^{-1} (рис. 6, b).

Люминесценция. Прежде всего отметим, что при описании спектров люминесценции в литературе традиционно используют шкалу длин волн в нанометрах (нм). Поэтому для удобства сравнения с данными оптической спектроскопии, в тексте приводятся параллельно значения в нм и cm^{-1} , тогда как при построении

всех рисунков использовалась шкала частот электромагнитных колебаний (cm^{-1}).

По типу спектров РЛ исследованные образцы можно разделить на две группы. К первой относятся ситаллы 48, 111, 1782 и 4078, в спектрах которых наблюдается лишь одна широкая полоса излучения, занимающая область 350—750 нм (~28 000—13 000 cm^{-1}). Положение ее максимума изменяется в зависимости от длины волны возбуждения, что указывает на суперпозицию, по меньшей мере, двух компонентов. В спектрах РЛ перечисленных образцов РЮСК положение максимума этой полосы колеблется в пределах 470—490 нм (21 300—20 400 cm^{-1}) (рис. 7, c). Его небольшое смещение может быть связано с различиями в химическом составе (табл. 1). Так, в обр. 002, активированном Er^{3+} , эта полоса имеет максимум около 430 нм (23 250 cm^{-1}).

Вторая группа представлена образцами, спектры РЛ которых состоят в основном из полос излучения редкоземельных активаторов — Pr^{3+} (22, 172, XX, 0014/3), Er^{3+} (124, 2458, 002) и Nd^{3+} (124, 2458). Люминесценцию ионов Pr^{3+} в стеклах и стеклокерамике при фотовозбуждении изучали многие авторы [4, 17, 29, 30 и др.]. В спектрах излучения Pr^{3+} в стеклах разного состава в видимой области фиксировалось пять основных полос, не имеющих отчетливо выраженной структуры и связанных с переходами электронов с уровней $\text{Pr}^{3+} \ ^3P_1$ и 3P_0 на основной уровень 3H_4 .

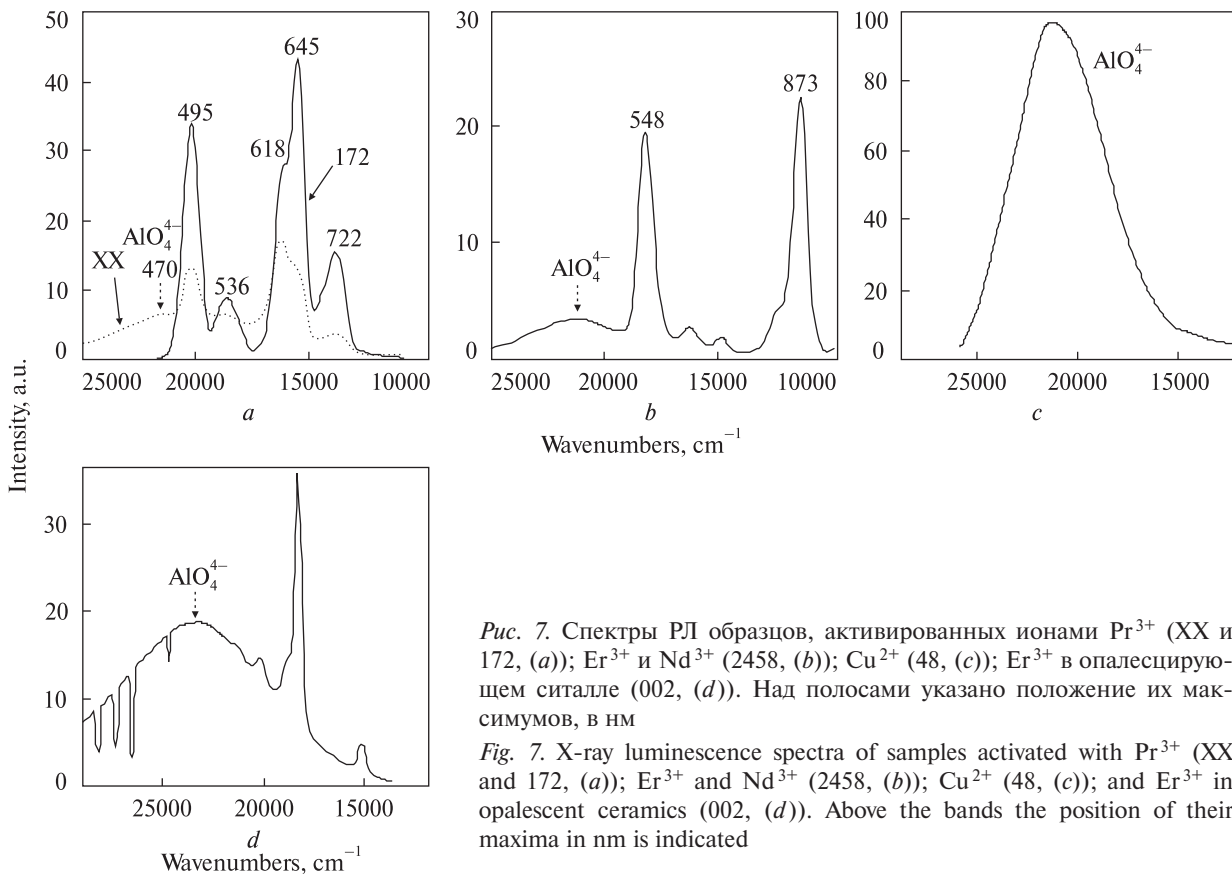


Рис. 7. Спектры РЛ образцов, активированных ионами Pr³⁺ (XX и 172, (a)); Er³⁺ и Nd³⁺ (2458, (b)); Cu²⁺ (48, (c)); Er³⁺ в опалесцирующем ситалле (002, (d)). Над полосами указано положение их максимумов, в нм

Fig. 7. X-ray luminescence spectra of samples activated with Pr³⁺ (XX and 172, (a)); Er³⁺ and Nd³⁺ (2458, (b)); Cu²⁺ (48, (c)); and Er³⁺ in opalescent ceramics (002, (d)). Above the bands the position of their maxima in nm is indicated

В исследованной серии РЮСК полосы Pr³⁺ присутствуют в спектрах РЛ четырех образцов (22, 172, XX, 0014/3). Они расположены при 495 нм (³P₀ → ³H₄), 536 нм (³P₁ → ³H₄), 618 нм (¹D₂ → ³H₄), 644 нм (³P₀ → ³F₂) и 722 нм (³P₀ → ³F₄) (табл. 3). Полуширины полос всех мультиплетных переходов Pr³⁺ колеблются в пределах 600–700 см⁻¹. Как видно из рис. 7, а, полученные спектры Pr³⁺ можно разделить на два типа: один характерный для обр. 22 и XX, второй — для 172 и 0014/3. Для всех образцов отмечается одинаковое спектральное положение максимумов наблюдаемых полос вне зависимости от их интенсивности. Расчеты показывают также постоянство соотношений интенсивностей пиков независимо от состава РЮСК. Исключением из этого правила является поведение двух полос, связанных с переходами с уровней ¹D₂ и ³P₀ (табл. 4). Излучение при 618 нм преобладает в первой группе образцов, а пик при 645 нм, напротив, доминирует в спектрах РЛ образцов второй группы. Необычное поведение указанных полос — следствие того, что заселение уровня ¹D₂ обусловлено многофононной релаксацией с уровня ³P₀, которая, в свою очередь, контролируется

особенностями локального окружения ионов Pr³⁺ [30].

Спектр РЛ ионов Er³⁺ наблюдался в обр. 124, 2458 и 002. Он состоит из трех малоинтенсивных полос излучения с максимумами 525 нм (²H_{11/2} → ⁴I_{15/2}), 546 нм (⁴S_{3/2} → ⁴I_{15/2}) и 660 нм (19050, 18315 и 15150 см⁻¹ соответственно) (табл. 3; рис. 7, b). Спектр опалесцирующего ситалла 002 существенно отличается от спектров прозрачных обр. 124 и 2458. В нем, кроме указанных выше полос, фиксируются также полосы с максимумами 465 нм (⁴F_{9/2} → ⁴I_{15/2}) и 495 нм (⁴F_{7/2} → ⁴I_{15/2}) (21500 и 20200 см⁻¹ соответственно), а также упоминавшаяся выше широкая интенсивная полоса электронно-дырочных центров AlO₄⁴⁻ (рис. 7, d). На коротковолновом крыле этой полосы четко проявлены линии реабсорбции ионами Er³⁺ излучения этих центров, причем положение двух низкочастотных линий совпадает с положением полос переходов ⁴I_{15/2} → ²H_{9/2} и ⁴I_{15/2} → ⁴G_{11/2} в спектрах поглощения Er³⁺ (табл. 2). Отметим, что наиболее интенсивная полоса излучения Er³⁺ около 546 нм обуславливает видимый невооруженным глазом зеленый цвет свечения эрбиевых РЮСК.

Спектры РЛ ионов Nd^{3+} зарегистрированы в двух образцах Nd-содержащей РЮСК (124 и 2458). Спектры излучения этих ситаллов состоят из двух характерных полос разной интенсивности, соответствующих электронным переходам ${}^4\text{F}_{5/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}$ ($\lambda_{\text{max}} = 797$ нм) и ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}$ ($\lambda_{\text{max}} = 873$ нм) ($12\,550$ и $11\,450$ cm^{-1} соответственно) (рис. 7, b). Интенсивность более широкой полосы при 873 нм (полуширина $1/2\Delta\nu = 740$ cm^{-1}) в обоих спектрах примерно в 10 раз превышает интенсивность полосы 797 нм, и это соотношение остается постоянным при термическом воздействии на образцы.

В целом необходимо подчеркнуть, что все электронные *ff*-переходы в спектрах РЛ фиксируются на частотах, совпадающих или близких к их положению в оптических спектрах, что подтверждает достоверность их интерпретации (ср. табл. 2, табл. 3).

Обсуждение результатов. Состав и структура РЮСК, их влияние на спектроскопические параметры. Постоянство соотношения между тремя главными группами атомов в составах РЮСК (Si, Al и REE), равное примерно 2 : 3 : 1, позволяет предположить, что именно такие пропорции обеспечивают оптимальные значения основных физических свойств ювелирных ситаллов — прозрачности, твердости, термической стабильности, удельного веса и показателей преломления. Окрашивание РЮСК в желаемые цвета достигается путем добавления хромофоров — лантаноидов и элементов первой группы переходных металлов — в разных сочетаниях и соотношениях. Добавки оксидов Ba, Sn и Ce, по-видимому, используются для увеличения показателей преломления и удельного веса [25].

Опубликованные ранее [1] и полученные в ходе данного исследования рентгенодифракционные данные показывают, что РЮСК характеризуется гетерогенным строением. В ней сосуществуют области стеклообразной алюмосиликатной матрицы с неупорядоченной каркасной структурой и, в подчиненном количестве, — нанокристаллы оксидов и силикатов (рис. 2). Поэтому практически важной задачей было изучение возможности использования спектроскопических методов для определения характера распределения катионов, в первую очередь лантаноидов, между стеклянной матрицей и нанокристаллическими включениями. Ответ на данный вопрос имеет также важное прикладное значение при идентификации

редкоземельных минералов, поскольку состав РЮСК весьма близок к составу таких трудно-разделимых силикатов РЗЭ, как алланит, бриллиолит и др., составляющих основную массу руд Анадольского месторождения.

Центры AlO_4^{4-} . Сходство кинетики разгорания РЛ в полосе 470 нм и совпадение спектроскопических параметров этой полосы в спектрах РЛ образцов РЮСК и минералов позволяют связать ее с центрами электронно-

Таблица 3. Положение линий и соответствующие им электронные переходы в спектрах рентгенолюминесценции ионов Pr^{3+} , Er^{3+} и Nd^{3+} в образцах ювелирной стеклокерамики

Table 3. Positions of the lines and the corresponding electronic transitions in the X-ray luminescence spectra of Pr^{3+} , Er^{3+} and Nd^{3+} ions in samples of jewelry glass ceramics

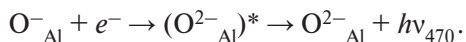
Emission center	Bands' position		Electronic transition
	λ , nm	ν , cm^{-1}	
(O_{Al}^-)	470	21 280	${}^3\text{P}_1 \rightarrow {}^1\text{S}_0$
	Pr^{3+}	496	20 190
Pr^{3+}	536	18 610	${}^3\text{P}_0 \rightarrow {}^3\text{H}_5$
	618	16 210	${}^1\text{D}_2 \rightarrow {}^3\text{H}_4$; ${}^3\text{P}_0 \rightarrow {}^3\text{H}_6$
	645	15 500	${}^3\text{P}_0 \rightarrow {}^3\text{F}_2$
	718	13 880	${}^3\text{P}_0 \rightarrow {}^3\text{F}_4$
	Er^{3+}	465	21 505
Er^{3+}	495	20 202	${}^4\text{F}_{7/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$
	525	19 047	${}^4\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$
	546	15 152	${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$
	660	18 315	${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$
	Nd^{3+}	797	12 545
873		11 455	${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}$

Таблица 4. Отношение интенсивности основных полос в спектрах рентгенолюминесценции ионов Pr^{3+} в исследованных ситаллах

Table 4. The intensities' ratio of the main bands in the X-ray luminescence spectra of Pr^{3+} ions in the investigated glass ceramics

Ratios of the bands' intensities	Samples' numbers		
	XX	0014/3	172
495 : 618	0.81	1.3	1.6
495 : 645	1.29	0.94	0.73
495 : 722	3.14	2.96	3.04
Pr (a. p. 10 "O")	0.029	0.160	0.169

дырочной рекомбинации в тетраэдрических решеточных комплексах [5]. Учитывая алюмосиликатный состав исследуемых образцов, такими центрами могут служить в первую очередь комплексы AlO_4^{4-} . Свечение в таком случае возникает вследствие рекомбинации свободных электронов с локализованными на ионах кислорода дырках с последующим излучением возбужденного кислородного центра (O^{2-})* по схеме:



Похожие полосы наблюдали также в спектрах РЛ цирконосиликатов при замещении Zr^{4+} на Ln^{3+} [7]. Там же отмечено, что при увеличении концентрации Ln^{3+} интенсивность широкой полосы в коротковолновой области спектров убывает, что указывает на передачу энергии возбуждения от решеточных центров к ионам Ln^{3+} . Подобный эффект, по-видимому, имеет место и в РЮСК (см. рис. 7).

Отсутствие излучения в процессе захвата этим центром дырки, температурная зависимость интенсивности свечения при рентгеновском возбуждении и кинетика разгорания свидетельствуют о связи полос поглощения и излучения при 470–490 нм ($\sim 21\,500\text{--}20\,400\text{ см}^{-1}$) с переходами в ионах O^{2-} (соответственно, $^1\text{S}_0 \rightarrow ^1\text{P}_1$ и $^3\text{P}_1 \rightarrow ^1\text{S}_0$). Подтверждением такого механизма РЛ служит отсутствие аналогичной широкой полосы в спектрах фотолюминесценции.

Присутствие полосы центра O^-_{Al} в спектрах РЛ образцов РЮСК разного состава свидетельствует о стеклообразующей роли алюминия, т. е. о вхождении основной части Al в тетраэдры каркаса неупорядоченной матрицы. Этот вывод полностью подтверждается данными ЯМР исследований о преимущественном вхождении алюминия в узлы тетраэдрической решетки редкоземельных алюмосиликатных стекол [18, 22]. Энергия переходов в ионах O^{2-} зависит от координации, симметрии окружения O^- -центров, энергии и степени ковалентности их связи с катионами. Так, в спектре РЛ опалесцирующего обр. 002 (рис. 7, d) данная полоса смещена в коротковолновую область (до 430 нм), что может свидетельствовать о влиянии массовой кристаллизации ZrO_2 на структуру обедненной модификаторами стеклянной матрицы.

Зависимость спектроскопических параметров ОАЦ ионов Ln^{3+} от состава и кристалличности

матрицы. Спектры поглощения ионов с незаполненными 4f-оболочками характеризуются очень слабой, по сравнению с ионами группы железа, зависимостью от силы кристаллического поля, вследствие чего полосы ff-переходов имеют в 3–5 раз меньшую ширину, а их положение почти не изменяется в спектрах разных соединений. Эти особенности обусловлены положением частично заполненных 3d- и 4f-оболочек в электронных конфигурациях этих двух групп ионов переходных металлов: тогда как 3d-оболочка в ионах группы железа является внешней, в ионах лантаноидов оптически активные электроны на 4f-орбиталях экранируются от воздействия кристаллического поля внешними оболочками 5s, 6p [2, 4, 26].

Степень влияния симметрии и состава матриц, вмещающих ионы лантаноидов в РЮСК, изучены нами на примере спектров поглощения и люминесценции Nd^{3+} и Pr^{3+} . Очевидно, что заметное влияние нанокристаллов как на спектры люминесценции, так и спектры поглощения ионов лантаноидов, может наблюдаться только в случае перехода значительного количества РЗЭ в кристаллическую фазу. В случае же частичного перехода спектры будут меняться мало, отражая суммарную картину. Исходя из полученных рентгенодифракционных данных (рис. 2) [1], в изученной серии образцов нанокристаллы занимают лишь очень незначительную часть общего объема РЮСК. Следовательно, спектроскопические параметры ионов Ln^{3+} в данном случае отражают преимущественно влияние стеклянной матрицы.

На рис. 8 показаны фрагменты спектров поглощения ионов Nd^{3+} в матрицах РЮСК различного состава и в природном бритоците в области полос многокомпонентных переходов $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{F}_{3/2}$ ($11\,500\text{ см}^{-1}$), $^4\text{F}_{5/2} + ^2\text{H}_{9/2}$ ($12\,400\text{ см}^{-1}$) и $^4\text{F}_{7/2} + ^4\text{S}_{3/2}$ ($13\,400\text{ см}^{-1}$). Закономерное, хотя и незначительное, смещение отдельных четко проявленных компонент этих полос заметно при сравнении спектров ситаллов групп *YAS* и *LaAS*, а также стекла состава *NAP* (рис. 3, b). Наиболее низкочастотное положение интенсивных длинноволновых компонент всех трех переходов ($11\,370$, $12\,400$ и $13\,330\text{ см}^{-1}$) фиксируется для La-содержащих образцов РЮСК, а наиболее высокочастотное — для стекла *NAP:Nd* ($11\,410$, $12\,440$ и $13\,370\text{ см}^{-1}$). Иттриевые ситаллы занимают промежуточное положение. Величина расщепления между двумя наиболее выраженными

компонентами каждой из полос уменьшается от Y-ситаллов до стекла $NAP:Nd$.

ИК-спектры РЮСК в области длинноволновых переходов ${}^3H_4 \rightarrow {}^3H_5$ и ${}^3H_4 \rightarrow {}^3H_6$ в ионах Pr^{3+} (рис. 6) также отражают закономерное смещение соответствующих полос поглощения при изменении состава образцов. С уменьшением среднего радиуса иона модификатора положение этих полос изменяется на 20–30 cm^{-1} , от более низкочастотного в образце состава YAS к более высокочастотному — в $Mg-Zr$ ситалле. В целом полученные результаты позволяют заключить, что положение максимумов полос ионов Ln^{3+} в спектрах поглощения образцов РЮСК зависит от состава матрицы стекла, хотя величина соответствующих смещений очень незначительна (10–30 cm^{-1}).

По данным метода *EXAFS*, ионы лантаноидов находятся в алюмосиликатных стеклах преимущественно в несмежных октаэдрических позициях, причем их размеры коррелируют с ионными радиусами, а минимальная степень искажения характерна для позиций, занятых наиболее крупными ионами La^{3+} [10, 21]. В то же время, в стеклах альбитового состава преобладающей координацией для La^{3+} является кубическая [10]. Эти данные хорошо согласуются с описанным выше характером изменения спектрального положения и расщепления полос длинноволновых переходов ионов Nd^{3+} и Pr^{3+} при изменении состава матриц РЮСК.

Сравнение спектров Nd^{3+} в стеклянных матрицах РЮСК со спектрами бритолиита из Анадольского рудопоявления показывает, что при вхождении Nd^{3+} в кристаллическую решетку в первую очередь существенно уменьшается ширина отдельных штарковских компонент полос поглощения. Как следствие, значительно четче проявляется их сложная структура (рис. 8). Хорошо заметна также различная поляризация отдельных узких полос, особенно в районе полосы перехода ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4F_{7/2} + {}^4S_{3/2}$. Аналогично ведут себя и эмиссионные линии в спектрах люминесценции. Так, полосы РЛ лазерного неодимового стекла в 40–60 раз шире, чем соответствующие линии в кристаллах $Y_3Al_5O_{12}:Nd^{3+}$ [23]. Заметим, что в кристаллической структуре граната, как и в бритолиите, ионы РЗЭ находятся в искаженных восьмивершинниках.

Таким образом, главной отличительной особенностью спектров поглощения и спектров

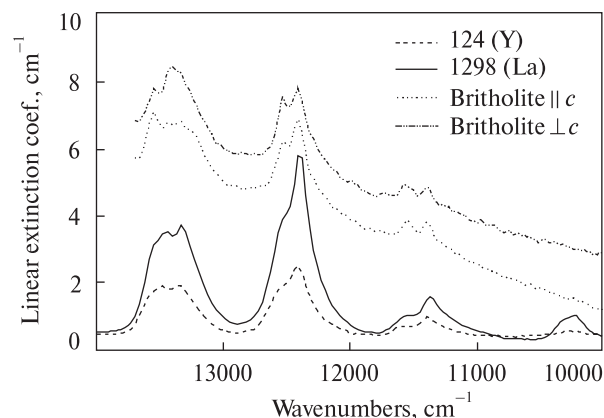


Рис. 8. Оптические спектры поглощения образцов РЮСК разного состава и природного бритолиита Анадольского рудопоявления (Восточное Приазовье) в области длинноволновой системы полос Nd^{3+}

Fig. 8. NIR absorption spectra of Nd^{3+} ions in REJGC samples of different composition and in natural britholite from Anadol deposit (Eastern Azov region)

люминесценции трехвалентных редкоземельных ионов в стекле от таковых в кристаллах является слабая выраженность или отсутствие тонкой структуры полос. Это, в свою очередь, — следствие неоднородного уширения спектральных линий, обусловленное нерегулярным возмущением энергетических состояний ионов под действием разупорядоченной структуры стекла. Она создает на ионах активатора асимметричные электрические поля, статистически распределяющиеся по величине и направлению.

Природа эффекта опалесценции. Явление опалесценции связано с рассеянием света, причиной которого являются флуктуации плотности материалов (в том числе за счет наличия в них микрочастиц других фаз), на которых и происходит рассеяние света. По сути, оно является визуализацией процессов Ми- или Рэлеевского рассеяния при определенной концентрации и размерах неоднородностей.

В изученной серии образцов опалесценция связана с кристаллизацией наноразмерных частиц тетрагональной модификации ZrO_2 (рис. 2) и наблюдается, соответственно, лишь в образцах группы $MZAS$. В их спектрах поглощения, помимо полос электронных ff - и dd -переходов, наблюдается пологий широкий "хвост" УФ-поглощения (рис. 5), идентичный полосам Ми-рассеяния в сильно раскристаллизованных образцах LAS -керамики [15]. За счет уменьшения пропускания и увеличения

отражения в синей области спектра такие образцы на просвет приобретают характерный желтоватый оттенок, в то время как при взгляде со стороны источника освещения оттенок меняется на голубоватый. Объемная кристаллизация включений в достаточном для наблюдения опалесценции количестве происходит благодаря прогреву исходного стекла [6].

Следует отметить, что в одном из ранее изученных образцов РЮСК Mg-Zr состава (XX, табл. 1, [1]) опалесценция не наблюдается. Это может быть объяснено тем, что данный образец прошел неполную (одностадийную) термообработку, либо не проходил ее вовсе.

Выводы. По своему составу исследованные материалы — это редкоземельная алюмосиликатная стеклокерамика, в которой роль модификаторов структуры и красителей играют редкоземельные элементы. Алюминий наряду с кремнием преимущественно выступает в роли стеклообразователя и занимает тетраэдрические позиции. В некоторых образцах роль основных модификаторов играют ионы Mg и Zr, а хромофоров — ионы группы железа.

Окраска РЮСК обусловлена: примесями отдельных трехвалентных ионов лантаноидов — Nd^{3+} , Pr^{3+} , Er^{3+} , Ho^{3+} ; их комбинациями — $\text{Nd}^{3+} + \text{Er}^{3+}$, $\text{Nd}^{3+} + \text{Pr}^{3+}$, $\text{Nd}^{3+} + \text{Er}^{3+} + \text{Ho}^{3+}$; комбинациями ионов лантаноидов с ионами переходных металлов группы железа — $\text{Pr}^{3+} + \text{Cu}^{2+}$, $\text{Pr}^{3+} + \text{Fe}^{3+}$, $\text{Nd}^{3+} + \text{Ni}^{2+}$, $\text{Ti}^{4+} + \text{Er}^{3+}$; отдельными ионами-хромофорами группы железа — Ti^{4+} , Cu^{2+} .

Получены полные спектры электронных $f\bar{f}$ -переходов ионов Nd^{3+} , Pr^{3+} , Er^{3+} , Ho^{3+} в

алюмосиликатной стеклокерамике, близкой по составу к алланиту, в диапазоне $28\,000\text{--}1000\text{ см}^{-1}$. Это позволяет использовать спектры РЮСК в качестве эталонных для интерпретации сложных спектров поглощения и люминесценции многокомпонентных ассоциаций лантаноидов в природных силикатах РЗЭ.

Установлено, что спектроскопические параметры ионов Ln^{3+} , их ширина и характер расщепления закономерно, хотя и незначительно, изменяются в разных по составу матрицах РЮСК. В то же время в спектре бритолита полосы Nd^{3+} заметно уже, а их структура проявлена лучше. Это позволяет заключить, что основная масса ионов-хромофоров в РЮСК не входит в состав нанокристаллической фазы, а остается в матрице стекла. Данный вывод подтверждается значительной шириной, неизменностью позиций и соотношения интенсивностей полос излучения Nd^{3+} , Pr^{3+} и Er^{3+} в спектрах люминесценции РЮСК разного состава.

Явление опалесценции, наблюдаемое в образцах РЮСК Mg-Zr состава, связано с объемной кристаллизацией нановключений тетрагональной модификации ZrO_2 при термической обработке исходного стекла. При этом основная часть ионов-хромофоров Ln^{3+} остается в стеклянной матрице.

Авторы выражают свою признательность Г. Францу (Технический Университет Берлина) за содействие в измерении ИК-спектров и Т.Г. Калиниченко (Институт геохимии, минералогии и рудообразования им. Н.П. Семеновко НАН Украины, Киев) за определение составов РЮСК методом РФА.

ЛИТЕРАТУРА

1. Вишневский А.А., Хоменко В.М., Косоруков А.А., Рипенко В.В., Калиниченко Т.Г. Стеклокерамика как имитации драгоценных камней. I. Геммологическая характеристика, состав, физические свойства // *Минерал. журн.* — 2017. — **39**, № 3. — С. 32–42.
2. Марфуни А.С. Спектроскопия, люминесценция и радиационные центры в минералах. — М.: Недра, 1975. — 327 с.
3. Платонов А.Н. Природа окраски минералов. — Киев: Наук. думка, 1976. — 264 с.
4. Свиридов Д.Е., Свиридова Р.К., Смирнов Ю.Ф. Оптические спектры ионов переходных металлов в кристаллах. — М.: Наука, 1976. — 267 с.
5. Таращан А.Н. Люминесценция минералов. — Киев: Наук. думка, 1978. — 296 с.
6. Хоменко В.М. Ми-рассеяние на наноразмерных включениях и связанные с ним эффекты в оптических спектрах поглощения минералов: теория и эксперимент // *Минерал. журн.* — 2011. — **33**, № 4. — С. 27–38.
7. Шалыпин А.Л., Шульгин Б.В., Гаврилов Ф.Ф., Федоровских Ю.А., Чухланцев В.Г. Особенности люминесценции редкоземельных ионов в цирконосиликатных фосфорах // *Спектроскопия кристаллов.* — Л.: Наука, 1973. — С. 184–187.
8. Adams J.W. The visible region absorption spectra of rare-earth minerals // *Amer. Miner.* — 1965. — **50**. — P. 356–366.
9. Avakyan K. Formica-made nanogems: The major alternative to the coloured synthetic crystals and glasses in jewellery // *Jewellery news Asia.* — 2012, December. — P. 37–39.
10. Cicconi M.R., Giuli G., Paris E., Courtial P., Dingwell D.B. XAS investigation of rare earth elements in sodium disilicate glasses // *J. Non-Crystalline Solids.* — 2013. — **362**. — P. 162–168.

11. Gruber J.B., Burdick G.W., Valiev U.V., Nash K.L., Rakhimov S.A., Sardar D.K. Energy levels and symmetry assignments for Stark components of Ho³⁺ (⁴f₁₀) in yttrium gallium garnet (Y₃Ga₅O₁₂) // J. Appl. Phys. — 2009. — **106**. — P. 113–110.
12. International Centre for Diffraction Data (ICDD). [Электрон. ресурс]. — Режим доступа: <http://www.icdd.com/index.htm> (Дата обращения 2.03.2017).
13. Kawamoto Y., Kanno R., Qiu J. Upconversion luminescence of Er³⁺ in transparent SiO₂-PbF₂-ErF₃ glass ceramics // J. Materials Science. — 1998. — **33**, № 1. — P. 63–67.
14. Kholodkov A.V., Golant K.M. Er³⁺ ions luminescence in non-fused silicate glasses fabricated by SPCVD // Opt. Mater. — 2005. — **27**. — P. 1178–1186.
15. Khomenko V.M., Langer K., Wirth R. On the influence of wavelength-dependent light scattering on the UV-VIS absorption spectra of oxygen-based minerals: a study on silicate glass ceramics as model substances // Phys. Chem. Miner. — 2003. — **30**. — P. 98–107.
16. Kubicki J.D., Sykes D., Rossman G.R. Calculated Trends of OH Infrared Stretching Vibrations with Composition and Structure in Aluminosilicate Molecules // Phys. Chem. Miner. — 1993. — **20**. — P. 425–432.
17. Lakshminarayana G., Jianrong Qiu J. Photoluminescence of Pr³⁺, Sm³⁺ and Dy³⁺-doped SiO₂-Al₂O₃-BaF₂-GdF₃ glasses // J. Alloys and Compounds. — 2009. — **476**, Iss. 1–2. — P. 470–476.
18. Marchi J., Morais D.S., Schneider J., Bressiani J.C., Bressiani A.H.A. Characterization of rare earth aluminosilicate glasses // J. Non-Crystalline Solids. — 2005. — **351**. — P. 863–868.
19. Marfunin A.S. Physics of Minerals and Inorganic Materials / Transl. from the Russian by N.G. Egorova, A.G. Mishchenko. — Berlin Heidelberg : Springer-Verlag, 1979. — 340 s.
20. Padyak B., Ryba-Romanowski W., Lisiecki R. Optical spectroscopy and local structure of the Nd³⁺ luminescence centres in glasses of the CaO—Ga₂O₃—GeO₂ system // Optica Applicata. — 2008. — Vol. XXXVIII, № 1. — P. 189–202.
21. Ponader C.W., Brown Jr.G.E. Rare earth elements in silicate glass / melt systems: I. Effects of composition on the coordination environments of La, Gd, and Yb // Geochim. et Cosmochim. Acta. — 1989. — **53**, Iss. 11. — P. 2893–2903. — DOI: [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(89\)90166-X](https://doi.org/10.1016/0016-7037(89)90166-X)
22. Schaller T., Stebbins J.F. The structural role of Lanthanum and Yttrium in aluminosilicate glasses: A 27Al and 17O MAS NMR study // J. Phys. Chem. B. — 1998. — **102**. — P. 10690–10697. — DOI: <https://doi.org/10.1021/jp982387m>
23. Semwal K., Bhatt S.C. Study of Nd³⁺ ion as a dopant in YAG and glass laser // Intern. J. Physics. — 2013. — **1**, № 1. — P. 15–21.
24. Shen A. "Nanogems" — a new glass-ceramic material // Gems & Gemology. — 2010. — **46**, № 2. — P. 156–157.
25. Srisittipokakun N., Ruangtaweep Y., Horprathum M., Kaewkhao J. Fabrication of Artificial Gemstones from Glasses: From Waste to Jewelry // AIP Conf. Proceedings. — 2014. — **1617**. — P. 120–125. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.4897119>
26. Tilley R.J.D. Lanthanoid ion color // Encyclopedia of color science and technology. — 2013. — DOI: https://doi.org/10.1007/978-3-642-27851-8_257-1
27. Walrafen G.E., Samanta S.R. Infrared absorbance spectra and interactions involving OH groups in fused silica // J. Chem. Phys. — 1978. — **69**. — P. 493–495.
28. Wang Y., Li J., Zhu Z., You Z., Xu J., Tu C. Dual function of Nd³⁺ in Nd, Er:LuYSGG crystal for LD pumped ~3.0 μm mid-infrared laser // Opt. Express. — 2015. — **23**, № 14. — P. 18554–18562. — DOI: <https://doi.org/10.1364/OE.23.018554>.
29. Weber J.K.R., Abadie J.G., Key T.S., Hiera K., Nordine P.C., Waynant R.W., Ilev I.K. Synthesis and optical properties of rare-earth-aluminum oxide glasses // J. Amer. Ceram. Soc. — 2002. — **85**. — P. 1309–1311.
30. Xu Y., Zhang X., Dai S., Fan B., Ma H., Adam J.-I., Ren J., Chen G. Efficient near-infrared down-conversion in Pr³⁺-Yb³⁺ codoped glasses and glass ceramics containing LaF₃ nanocrystals // J. Phys. Chem. C. — 2011. — **115** (26). — P. 13056–13062. — DOI: <https://doi.org/10.1021/jp201503v>

Поступила 30.10.2017

REFERENCES

1. Vyshnevskiy, O.A., Khomenko, V.M., Kosorukov, O.O., Ripenko, V.V. and Kalinichenko, T.G. (2017), *Mineral. Journ. (Ukraine)*, Vol. 39, No. 3, Kyiv, UA, pp. 32-42, DOI: <https://doi.org/10.15407/mineraljournal.39.03.032>
2. Marfunin, A.S. (1975), *Spectroscopy, luminescence and radiation centers in minerals*, Nauka, Moscow, RU, 327 p.
3. Platonov, A.N. (1976), *Nature of minerals colour*, Nauk. dumka, Kyiv, UA, 264 p.
4. Sviridov, D.E., Sviridova, R.K. and Smirnov, Yu.F. (1976), *Optical spectra of ions of transitional metals in crystals*, Nauka, Moscow, RU, 267 p.
5. Tarashchan, A.N. (1978), *Luminescence of minerals*, Nauk. dumka, Kyiv, UA, 296 p.
6. Khomenko, V.M. (2011), *Mineral. Journ. (Ukraine)*, Vol. 33, No. 4, Kyiv, UA, pp. 27-38.
7. Shalyapin, A.L., Shulgin, B.V., Gavrilov, F.F., Fedorovskih, Yu.A. and Chukhlantsev, V.G. (1973), *Spectroscopy of crystals*, Nauka, Leningrad, RU, pp. 184-187.
8. Adams, J.W. (1965), *Amer. Miner.*, Vol. 50, pp. 356-366.
9. Avakyan, K. (2012), *Jewellery news Asia*, December, pp. 37-39.

10. Cicconi, M.R., Giuli, G., Paris, E., Courtial, P. and Dingwell, D.B. (2013), *J. Non-Crystalline Solids*, Vol. 362, pp. 162-168.
11. Gruber, J.B., Burdick, G.W., Valiev, U.V., Nash, K.L., Rakhimov, S.A. and Sardar, D.K. (2009), *J. Appl. Phys.*, Vol. 106, pp. 113-110.
12. (2017), *International Centre for Diffraction Data (ICDD)*, available at: <http://www.icdd.com/index.htm>; <http://www.icdd.com/products/> (Accessed 2 March 2017).
13. Kawamoto, Y., Kanno, R. and Qiu, J. (1998), *J. Materials Science*, Vol. 33, No. 1, pp. 63-67.
14. Kholodkov, A.V. and Golant, K.M. (2005), *Opt. Mater.*, Vol. 27, pp. 1178-1186.
15. Khomenko, V.M., Langer, K. and Wirth, R. (2003), *Phys. Chem. Miner.*, Vol. 30, pp. 98-107.
16. Kubicki, J.D., Sykes, D. and Rossman, G.R. (1993), *Phys. Chem. Miner.*, Vol. 20, pp. 425-432.
17. Lakshminarayana, G. and Jianrongang, Qiu, J. (2009), *J. Alloys and Compounds*, Vol. 476, Iss. 1-2, pp. 470-476.
18. Marchi, J., Morais, D.S., Schneider, J., Bressiani, J.C. and Bressiani, A.H.A. (2005), *J. Non-Crystalline Solids*, Vol. 351, pp. 863-868.
19. Marfunin, A.S. (1979), *Physics of Minerals and Inorganic Materials*, Transl. from the Russian by Egorova, N.G. and Mishchenko, A.G., Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg, 340 p.
20. Padlyak, B., Ryba-Romanowski, W. and Lisiecki, R. (2008), *Optica Applicata*, Vol. XXXVIII, No. 1, pp. 189-202.
21. Ponader, C.W. and Brown, Jr.G.E. (1989), *Geochim. et Cosmochim. Acta*, Vol. 53, Iss. 11, pp. 2893-2903, DOI: [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(89\)90166-X](https://doi.org/10.1016/0016-7037(89)90166-X)
22. Schaller, T. and Stebbins, J.F. (1998), *J. Phys. Chem. B*, Vol. 102, pp. 10690-10697, DOI: <https://doi.org/10.1021/jp982387m>
23. Semwal, K. and Bhatt, S.C. (2013), *Intern. J. Physics*, Vol. 1, No. 1, pp. 15-21.
24. Shen, A. (2010), *Gems & Gemology*, Vol. 46, No. 2, pp. 156-157.
25. Srisittipokakun, N., Ruangtaweep, Y., Horprathum, M. and Kaewkhao, J. (2014), *AIP Conf. Proceedings*, Vol. 1617, pp. 120-125, DOI: <https://doi.org/10.1063/1.4897119>.
26. Tilley, R.J.D. (2013), *Lanthanoid ion color. Encyclopedia of color science and technology*, Springer, New York, pp. 1104-1113, DOI: https://doi.org/10.1007/978-3-642-27851-8_257-1
27. Walrafen, G.E. and Samanta, S.R. (1978), *J. Chem. Phys.*, Vol. 69, pp. 493-495.
28. Wang, Y., Li, J., Zhu, Z., You, Z., Xu, J. and Tu, C. (2015), *Opt. Express*, Vol. 23, No. 14, pp. 18554-18562, DOI: <https://doi.org/10.1364/OE.23.018554>
29. Weber, J.K.R., Abadie, J.G., Key, T.S., Hiera, K., Nordine, P.C., Waynant, R.W. and Ilev, I.K., (2002), *J. Amer. Ceram. Soc.*, Vol. 85, pp. 1309-1311.
30. Xu, Y., Zhang, X., Dai, S., Fan, B., Ma, H., Adam, J., Ren, J., and Chen, G. (2011), *J. Phys. Chem. C*, Vol. 115 (26), pp. 13056-13062, DOI: <https://doi.org/10.1021/jp201503v>

Received 30.10.2017

*В.М. Хоменко, А.М. Таращан,
В.В. Рипенко, О.А. Вишневський, О.О. Косоруков*
Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення
ім. М.П. Семененка НАН України
03142, м. Київ, Україна, пр-т Акад. Палладіна, 34
E-mail: vladimir.khom@yahoo.com

СКЛОКЕРАМІКА ЯК ІМІТАЦІЇ КОШТОВНИХ КАМЕНІВ. II. ОПТИЧНІ СПЕКТРИ, ЛЮМІНЕСЦЕНЦІЯ, ПРИРОДА ОПАЛЕСЦЕНЦІЇ РІДКІСНОЗЕМЕЛЬНИХ СИТАЛІВ

Представницька серія з 34 зразків рідкісноземельної ювелірної склокераміки (РЮСК) різного кольору була досліджена з застосуванням комплексу фізичних методів з метою поглибленого вивчення їх будови на атомно-електронному рівні, з'ясування природи забарвлення й опалесценції. Для визначення електронної структури оптично активних центрів іонів перехідних металів з недобудованими *d*- і *f*-оболонками використано методи оптичної та ІЧ спектроскопії, рентген- і фотолюмінесценції. Особливості складу і фазової будови РЮСК досліджено методами рентгеноспектрального мікроаналізу, рентгенофлуоресцентного аналізу, рентгеновської дифракції та електронної мікроскопії. За хімічним складом зразки РЮСК можна розділити на чотири типи: Y-Al-Si (YAS), La-Al-Si (LaAS), Y-Ti-Al-Si (YTAS) і Mg-Zr-Al-Si (MZAS), причому переважна більшість зразків належить до типу YAS. Співвідношення між трьома основними групами атомів: Si (Si), Al (Al + Ti + Zr + Sn) і REE (Y + La + Ba), залишається практично незмінним у всіх зразках і становить приблизно 2:3:1. Алюміній разом із кремнієм відіграє переважно роль склоутворювача і займає тетраедричні позиції, в той час як іони-хромофори є модифікаторами і входять у великі позиції структури матриці скла. Отримано спектри електронних *ff*-переходів іонів Nd³⁺, Pr³⁺, Er³⁺, Ho³⁺ в алюмосилікатному склі, близькому за складом до аланіту, в діапазоні 28 000–1000 см⁻¹. Установлено, що забарвлення РЮСК обумовлено: домішками окремих тривалентних іонів лантаноїдів — Nd³⁺, Pr³⁺, Er³⁺, Ho³⁺; їх комбінаціями — Nd³⁺ + Er³⁺, Nd³⁺ + Pr³⁺, Nd³⁺ + Er³⁺ + Ho³⁺; комбінаціями іонів лантаноїдів з

іонами перехідних металів групи заліза — $\text{Pr}^{3+} + \text{Cu}^{2+}$, $\text{Pr}^{3+} + \text{Fe}^{3+}$, $\text{Nd}^{3+} + \text{Ni}^{2+}$, $\text{Ti}^{4+} + \text{Er}^{3+}$; окремими іонами хромофорами групи заліза — Ti^{4+} , Cu^{2+} . Позиції максимумів і характер розщеплення смуг іонів Ln^{3+} в спектрах поглинання зразків РЮСК залежить від складу матриці скла, хоча ці коливання дуже незначні ($10\text{--}30\text{ cm}^{-1}$). Показано, що головною відмінністю спектрів поглинання і люмінесценції іонів Nd^{3+} у склі від їх спектрів у кристалах природних мінералів є невиразність або відсутність тонкої структури смуг. Це дає змогу зробити висновок, що основна маса іонів-хромофорів у РЮСК не входить до складу нанокристалічних фаз, а залишається в матриці скла. Цей висновок узгоджується з великою шириною, незмінністю позицій і співвідношенням інтенсивностей смуг випромінювання Nd^{3+} , Pr^{3+} і Er^{3+} у спектрах люмінесценції РЮСК. Явище опалесценції, що спостерігається в зразках РЮСК Mg-Zr складу, пов'язане з об'ємною кристалізацією нановключень тетрагональної модифікації ZrO_2 .

Ключові слова: ювелірна алюмосилікатна склокераміка, рідкісноземельні елементи, іони-хромофори, оптична спектроскопія, люмінесценція, опалесценція, оптично активні центри.

*V.M. Khomenko, A.N. Tarashchan,
V.V. Ripenko, O.A. Vyshnevskiy, O.O. Kosorukov*

M.P. Semenenko Institute of Geochemistry, Mineralogy
and Ore Formation of the NAS of Ukraine
34, Acad. Palladin Ave., Kyiv, Ukraine, 03142
E-mail: vladimir.khom@yahoo.com

GLASS-CERAMICS AS IMITATION OF GEMS. II. OPTICAL SPECTRA, LUMINESCENCE, THE NATURE OF THE OPALESCENCE OF RARE-EARTH GLASS-CERAMICS

A representative series of 34 differently colored samples of rare-earth jewelry glass-ceramics (REJGC) was studied using a complex of physical methods to deepen our knowledge about their structure at the atomic-electronic level, and clarifying the nature of their coloration and opalescence. To study the electronic structure of the optically active centers of transition metal ions with incomplete *d*- and *f*-shells, methods of optical and IR spectroscopy, X-ray and photoluminescence were used. Features of the composition and phase structure of REJGC were studied by means of electron microprobe analysis, X-ray fluorescence analysis, X-ray diffraction and electron microscopy. According to the chemical composition, REJGC samples can be divided into 4 groups: Y-Al-Si (YAS), La-Al-Si (LaAS), Y-Ti-Al-Si (YTAS) and Mg-Zr-Al-Si (MZAS), the overwhelming majority of samples being of the YAS type. The ratio between the three main groups of atoms: Si (Si), Al (Al + Ti + Zr + Sn) and REE (Y + Ln + Ba), remains practically unchanged in all samples and is about 2 : 3 : 1. Aluminum along with silicon predominantly acts as a glass-forming element and occupies tetrahedral positions, whereas lanthanoid ions are modifiers and enter the large positions in the glass matrix. Spectra of electronic *ff*-transitions of Nd^{3+} , Pr^{3+} , Er^{3+} and Ho^{3+} ions in aluminosilicate glass, which composition is close to allanite, were obtained in the range $28000\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$. It was found that the colors of the REJGC are originated due to (a) impurities of single trivalent lanthanide ions: Nd^{3+} , Pr^{3+} , Er^{3+} , Ho^{3+} ; (b) their combinations: $\text{Nd}^{3+} + \text{Er}^{3+}$, $\text{Nd}^{3+} + \text{Pr}^{3+}$, $\text{Nd}^{3+} + \text{Er}^{3+} + \text{Ho}^{3+}$; (c) combinations of lanthanide ions with ions of transition metals of the iron group: $\text{Pr}^{3+} + \text{Cu}^{2+}$, $\text{Pr}^{3+} + \text{Fe}^{3+}$, $\text{Nd}^{3+} + \text{Ni}^{2+}$, $\text{Ti}^{4+} + \text{Er}^{3+}$; and (d) separate ions of the iron group: Ti^{4+} , Cu^{2+} . Positions of the maxima and the character of splitting of Ln^{3+} ions' bands in the absorption spectra of REJGC samples depend on the composition of the glass matrix, although the values of the corresponding shifts are very small ($10\text{--}30\text{ cm}^{-1}$). It is shown that the main distinctive feature of the absorption and luminescence spectra of Nd^{3+} ions in glass-ceramics in comparison with their spectra in natural minerals is the weakly resolved thin structure of the bands. This allows us to conclude that the bulk of the chromophoric Ln^{3+} ions in REJGC do not enter the nanocrystalline phases, but remains in the glass matrix. The above conclusion is confirmed by the significant width, invariability of positions and the intensities' ratios of the emission bands of Nd^{3+} , Pr^{3+} , and Er^{3+} in the REJGC luminescence spectra. The opalescence phenomenon observed in the samples of the Mg-Zr REJGC is related to volume crystallization of the nanoparticles of the tetragonal modification of ZrO_2 .

Keywords: jewelry aluminosilicate glass-ceramics, rare-earth elements, chromophores, optical spectroscopy, luminescence, optically active centers.