

УДК 535.399

Поперенко Л.В.¹, д.ф.-м.н., проф.,
Трубіцин М. П.², д.ф.-м.н., проф.,
Неділько С. Г.³, д.ф.-м.н., с.н.с.,
Юргелевич І. В.⁴, к.ф.-м.н., с.н.с.,
Нестеров О. О.⁵, інж.,
Рибак Я. О.⁶, асп.,
Цюк Б. А.⁷, асп.

Особливості оптичних властивостей літій-германатного скла та склокераміки у видимій області спектра

^{1,3,4,6,7}Київський національний університет
імені Тараса Шевченка, 01601, м. Київ, вул.
Володимирська 64/13, e-mail:
¹plv@univ.kiev.ua, ³snedilko@univ.kiev.ua,
⁴vladira_19@ukr.net, ⁶yar.rybak@gmail.com,
⁷btsiuck@gmail.com
^{2,5}Дніпропетровський національний
університет імені Олеся Гончара, 49000,
м.Дніпропетровськ, проспект Гагаріна, 72,
²trubitsyn_m@ua.fm,
⁵nesterov.alexsey@gmail.com

L.V. Poperenko¹, Dr.Sci., Prof.,
M. P. Trubitsyn², Dr.Sci., Prof.
S. G. Nedilko³, Dr. Sci., Sen. Sci. Res.,
I. V. Yurgelevich⁴, PhD., Sen. Sci. Res.,
O.O. Nesterov⁵, Eng.,
Ya. O. Rybak⁶, PhD stud.,
B. A. Tsiuk⁷, PhD stud.

Features of optical properties of the lithium germanate glasses and glass-ceramics in the visible

^{1,3,4,6,7}Taras Shevchenko University of Kyiv, 01601,
Kyiv, Volodymyrska str. 64/13, e-mail:
¹plv@univ.kiev.ua, ³snedilko@univ.kiev.ua,
⁴vladira_19@ukr.net, ⁶yar.rybak@gmail.com,
⁷btsiuck@gmail.com
^{2,5}Oles Honchar Dnipropetrovsk National University ,
49000, Dnipropetrovsk, Gagarin avenue, 72,
²trubitsyn_m@ua.fm,
⁵nesterov.alexsey@gmail.com

Було досліджено зразки $Li_2O-xGeO_2$ ($x = 7, 11.5$) у трьох станах: скло, склокераміка та полікристалічна стадія. За допомогою еліпсометра ЛЕФ-3М було визначено еліпсометричні параметри Δ (зсув фаз) та Ψ (азимут відновленої лінійної поляризації). З цих даних було розраховано значення показника заломлення та кута Брюстера для всіх типів зразків. Фотолюмінесценція досліджувалася на спектрометрі СДЛ-2М, всі зразки характеризуються свіченням у видимій області спектра. Отримані результати були порівняні з літературними даними та з даними про структуру зразків.

Ключові слова: літій-германатне скло, еліпсометрія, показник заломлення, склокераміка.

The structures based on the germanate glasses were intensively studied last years. One of the most popular substances of the family is lithium germanate of $Li_2O-xGeO_2$ composition. The $Li_2O-xGeO_2$ ($x = 7, 11.5$) glasses were synthesized by quick quenching of the melts. Three types of the samples were prepared using several stage of heat treatment: initial glasses, intermediate glass-ceramics and polycrystalline stage. The ellipsometric investigations were carried out on a 632,8 nm wavelength of LEF-3M compensatory zero ellipsometer. In the process of measuring the ellipsometric parameters such as phase shift Δ between the orthogonal component of polarization vector and azimuth Ψ of the restored linear polarization were determined the refraction index and the Brewster's angle for all samples. The photoluminescence data were measured on SDL-2 spectrometer. All samples under study are characterized with intensive PL in visible region of the spectra The obtained results were compared with known literature data about $Li_2O-xGeO_2$ glasses and with morphology data.

Key Words: lithium germanates glass, ellipsometry, refractive index, glass-ceramics.

Статтю представив д.ф.-м.н., проф. Макарець М. В.

Вступ

Структури в основі яких є германатне скло, активно досліджуються останнім часом. Одними з найпопулярніших є сімейство літій-

германатних стекол складу $Li_2O-xGeO_2$. Відомо, що термічна обробка вихідного скла дозволяє отримувати гетерофазні сполуки, фізичні властивості яких визначаються фазовим складом і морфологією. Було показано, що у стадії

часткової кристалізації (стан склокераміки) іонна електропровідність є значно вищою ніж у скла та полікристалічної фази [1, 2]. Припускається, що це може бути пов'язано із зміною структури зразків, а саме з появою великої кількості зародків впорядкованої фази малого розміру у проміжній стадії.

В цій роботі досліджувалися оптичні властивості скла та склокераміки $\text{Li}_2\text{O}-x\text{GeO}_2$ ($x = 7, 11.5$), такі як показник заломлення та кут Брюстера. Також було досліджено люмінесцентні властивості літій-германатного скла та склокераміки. Отримані результати співставлялися з даними щодо внутрішньої будови зразків.

Методика виготовлення зразків та проведення вимірів

Досліджувані зразки були отримані методом швидкого гартування розплавів $\text{Li}_2\text{O}-7\text{GeO}_2$ (стехіометричний склад) та $\text{Li}_2\text{O}-11.5\text{GeO}_2$ (нестехіометричний склад) між холодними металевими пластинами [1]. Фазовий склад у процесі кристалізації досліджувався за допомогою диференціального термічного аналізу – реєстрації різниці температур між досліджуваним зразком та еталоном при їх одночасному нагріванні чи охолодженні.

При першому нагріванні скла, при температурі $T_g = 785 \text{ K}$, починається процес розстеклування. При подальшому нагріванні на дериватограмі фіксується два або три екзотермічних піка для стехіометричного і нестехіометричного скла відповідно (рис. 1). Пік при $T_1 = 840 \text{ K}$ співвідноситься з утворенням в аморфній фазі GeO_2 впорядкованих областей $\text{Li}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$ (склокераміка). Вище $T_2 = 915 \text{ K}$

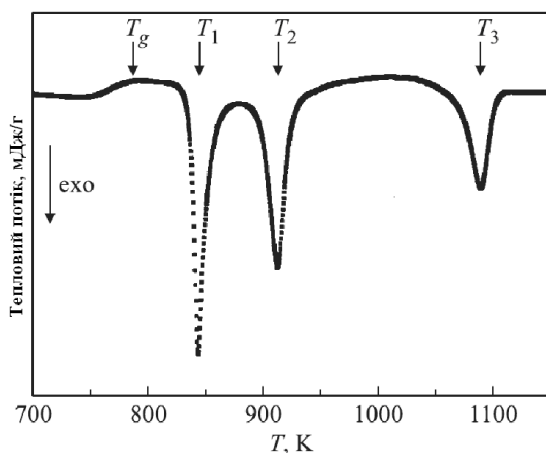


Рис. 1. Дериватограма для скла складу $\text{Li}_2\text{O} - x\text{GeO}_2$ /

відбувається зникнення фази $\text{Li}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$ і остаточно кристалізується фаза $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ (полікристал). Пік $T_3 = 1090 \text{ K}$ спостерігається тільки для нестехіометричних зразків і пов'язаний з кристалізацією надлишків аморфної фази GeO_2 .

Кристалізація скла може відбуватися двома способами: нагріванням скла або його витримкою протягом певного часу за сталої температури в інтервалі між T_g та T_1 (ізотермічний метод) [2].

В цій роботі досліджувалися поліровані зразки скла (а), склокераміки (б) і полікристали (с) стехіометричного складу, що були кристалізовані методом нагрівання та зразки скла (д) і склокераміки (е) нестехіометричного складу, котрі були кристалізовані ізотермічним методом.

Результати вимірювань та їх обговорення

Поляризаційні оптичні вимірювання проводилися на багатокутовому еліпсометрі ЛЕФ-3М-1 на одній довжині хвилі $\lambda = 632,8 \text{ nm}$ при кімнатній температурі.

Визначення кута Брюстера відбувалося за допомогою вимірювань еліпсометричних параметрів таких як: Δ - зсув фаз між компонентами поляризації і Ψ - азимут відновленої лінійної поляризації. По вимірюваним значенням Δ і Ψ було знайдено кути Брюстера та значення цих кутів з мінімальним азимутом для наших досліджуваних зразків.

Результати еліпсометричних вимірювань наведено на рис.2. Для кута Брюстера виконується умова $\cos\Delta(\varphi_{\text{бр}}) = 0$, за її допомогою з залежностей $\cos\Delta(\varphi)$ було визначено кути Брюстера. Використовуючи співвідношення $n = \text{tg } \varphi_{\text{бр}}$ було визначено показник заломлення середовища у видимій області спектру на довжині хвилі $\lambda = 632,8 \text{ nm}$. Отримані результати наведено в табл. 1.

Видно, що нестехіометричні зразки **d** та **e** мають близькі значення показника заломлення: $n_d = 1,630$ і $n_e = 1,623$. При цьому, для відповідних стехіометричних зразків **a** та **b**, значення показника заломлення менші: $n_a = 1,522$ і $n_b = 1,603$.

Таблиця 1

Значення n та $\varphi_{\text{бр}}$ досліджуваних зразків

Зразок	n	$\varphi_{\text{бр}}, ^\circ$
a	1.522 ± 0.003	56.69 ± 0.01
b	1.603 ± 0.003	58.05 ± 0.01
c	1.688 ± 0.003	59.36 ± 0.01
d	1.630 ± 0.003	58.63 ± 0.01
e	1.623 ± 0.003	58.37 ± 0.01

У роботі [3] було досліджено фазовий склад та значення показника заломлення для систем $\text{Li}_2\text{O} - x\text{GeO}_2$ (де x – молярна частка). Значення показника заломлення визначалися методом петрографічної мікроскопії. За цими даними для скла складу $\text{Li}_2\text{O}-7\text{GeO}_2$ значення показника заломлення становить $n_{x=7} = 1.699 \pm 0.001$, а для нестехіометричного скла $\text{Li}_2\text{O}-11.5\text{GeO}_2$ $n_{x=11.5} \approx 1.665 \pm 0.001$. Як видно отримані нами значення показника заломлення є меншими за ці, і якщо для нестехіометричних зразків **c** та **d** різниця є не дуже великою, то для зразка **a** вона є суттєвою. Цей результат для зразка **c**, імовірно, пов'язаний з тим, що цей зразок є полікристалом.

Можна припустити, що зразок **a** має показник поглинання, k , відмінний від нуля, через що залежність $\cos\Delta(\varphi)$ є пологою, а залежність $\text{tg}\Psi(\varphi)$ в мінімумі не прямує до нульового значення у порівнянні з іншими зразками. В той же час зразок **a** є досить прозорим у видимому діапазоні, і тому, очевидно, для нього $k \approx 0$.

З результатів вимірів для зразків **c** та **d** можна бачити, що значення показників заломлення склокераміки менші ніж у скла. Якщо ці дані екстраполювати на стехіометричні зразки, то можна припустити, що показник заломлення зразка **a** має бути більшим за 1.600. Те що, отримані значення n менші за літературні можна пояснити наступним чином. Як відомо, при поліруванні поверхні ми не отримуємо ідеальну площину і вона буде мати певну шорсткість. Також при цьому утворюється так званий «порушений шар», тобто під час механічної обробки поверхневий шар речовини частково деформується і за своєю структурою відрізняється від структури речовини у глибині зразка [4, 5]. Сильне ж відхилення для зразка **a** можливо пов'язано із використанням іншого абразиву, або із забрудненням поверхні зразка органічними речовинами.

Пологу залежність $\cos\Delta(\varphi)$ для цього зразка також можна було б пов'язати із наявністю металевих домішок, але спектроскопічні дослідження показали відсутність таких у цьому зразку, тоді як у зразках **b** та **c** методом люмінесцентного аналізу, нами було виявлено наявність іонів Cr^{3+} (рис. 3). Якщо ж вважати, що домішки не впливають на результати вимірів, то показник поглинання зразків k може збільшуватися у наступному порядку: $e \rightarrow d \rightarrow c \rightarrow b \rightarrow a$.

Спектри люмінесценції були записані на спектрометрі СДЛ-2 при кімнатній температурі,

джерелом збудження був лазер з довжиною хвилі $\lambda_{36} = 532$ нм. Спектр зразка **a** має широку смугу свічення у районі 550-700 нм. Зразок **b** також має широку смугу свічення у цьому діапазоні, але

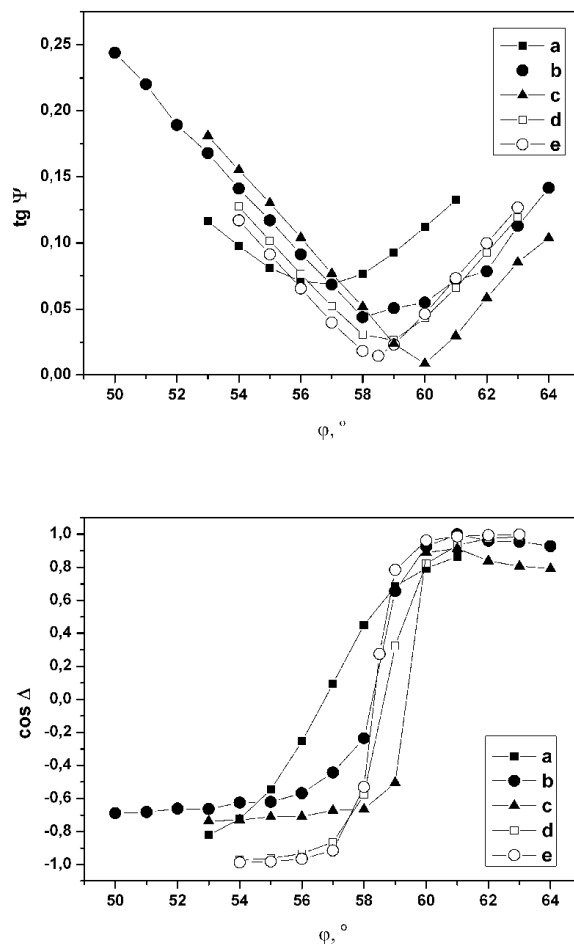


Рис. 2. Експериментальні залежності $\text{tg } \Psi(\varphi)$ та $\cos \Delta(\varphi)$.

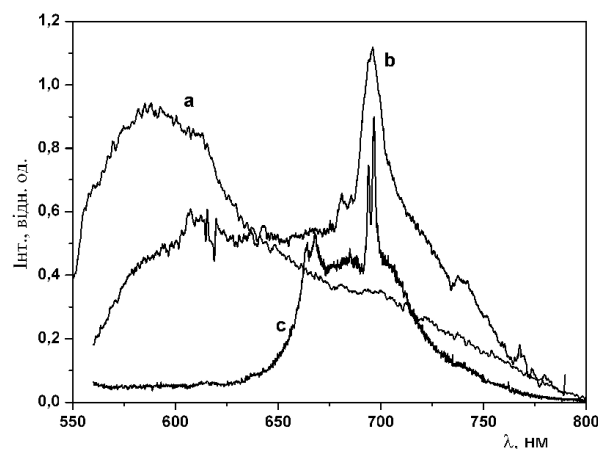


Рис. 3. Спектри люмінесценції зразків **a**, **b** та **c**, $\lambda_{36} = 532$ нм, кімнатна температура.

Висновки

при цьому у його спектрі з'являється лінія на довжині хвилі 696 нм. У спектрі зразка **c** спостерігаються потужні лінії на довжинах хвиль 669 та 696 нм. В роботі [6] досліджувалася люмінесценція йонів Cr^{3+} у стеклах $\text{Li}_2\text{O}-7\text{GeO}_2$, де було показано, що у вихідному склі свічення R-ліній хрому не спостерігається, а є тільки широка смуга свічення 680-750 нм. Ця смуга є типовою для йонів Cr^{3+} у слабкому октаєдричному полі, у цьому випадку – це поле кисневих октаєдрів, в центрі яких, на місці германію знаходяться йони хрому. При наступному прогріві інтенсивність цієї смуги зменшувалася і з'являлися R-лінії. Для наших зразків **b** та **c** також можна спостерігати зростання інтенсивності цих ліній. Але у спектрах зразка **a** відсутні як і R-лінії так і широка смуга 680-750 нм, тому можна вважати, що у в цьому зразку йони Cr^{3+} відсутні.

Список використаних джерел

1. Волнянський М. Д. Тепловые и электрические свойства стеклокерамики на основе гептагерманата лития / М. Д. Волнянський, А. А. Нестеров, М. П. Трубицын. // Физика твердого тела. – 2012. – №54. – С. 889–890.
2. Нестеров А. А. Метастабильное состояние стеклокерамики $\text{Li}_2\text{O}-11.5\text{GeO}_2$ с повышенной электропроводностью / А. А. Нестеров, М. П. Трубицын, Д. М. Волнянський. // Физика твердого тела. – 2015. – №57. – С. 668–673.
3. Murthy M. K. Studies in Germanium Oxide Systems: I, Phase Equilibria in the System $\text{Li}_2\text{O}-\text{GeO}_2$ / M. K. Murthy, J. IP. // Journal of the American Ceramic Society. – 1964. – №47. – С. 328–331.
4. Маслов В. П. Эллипсометрические исследования механическиполированных образцов некоторых оптических стекол / В. П. Маслов, В. А. Одарич. // ОМП. – 1983. – №3. – С. 60–61.
5. Одарич В. А. Эллипсометрические исследования поверхностного слоя полированного оптического стекла / В. А. Одарич. // Оптический журнал. – 2008. – №75. – С. 79–86.
6. Люминесценция примесных ионов Cr^{3+} в нанокристаллах и кластерах $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ в литиево-германатных стеклах / Т. Н. Василевская, А. А. Каплянский, А. Б. Кулинкин, С. П. Феофилов. // Физика твердого тела. – 2003. – №45. – С. 914–921.

Методом кутової еліпсометрії для зразків літій-германатного скла та кристалізованих з нього керамік було визначено показники заломлення, значення яких лежать у межах від 1.52 до 1.69. У фазі склокераміки показник заломлення менший ніж у скляної фази. Відмінність від літературних даних, може бути пов'язана із шорсткістю полірованих поверхонь, так само як і суттєве відхилення значення n для зразка **a** може бути викликано іншими умовами обробки його поверхні. Тому необхідні додаткові дослідження з урахуванням моделей шорсткості поверхні.

Результати люмінесцентних досліджень показали широку смугу свічення у видимому діапазоні, а також виявили наявність йонів Cr^{3+} у зразках **b** та **c**.

References

1. VOLNIANSKII M. D. NESTEROV A. A., TRUBITSYN M. P. (2012) Thermal and electrical properties of glass-ceramics based on lithium heptagermanate, *Physics of the Solid State*, 54. p.889-890.
2. NESTEROV A. A., TRUBITSYN M. P. VOLNIANSKII M. D (2015). Metastable state of the $\text{Li}_2\text{O}-11.5\text{GeO}_2$ glass-ceramics with a high electrical conductivity, *Physics of the Solid State*, 57. p.668–673.
3. MURTHY M., J. IP. (1964) Studies in Germanium Oxide Systems: I, Phase Equilibria in the System $\text{Li}_2\text{O}-\text{GeO}_2$, *Journal of the American Ceramic Society*, 47. p.328-331.
4. MASLOV V. P., ODARYCH W. A. (1983) Elipsometric investigation of the mechanical polished samples of the some optical glasses, *Opto-Mechanical Industry*, 3. p.60-61.
5. ODARYCH W. A (2008), Elipsometric investigation of the surface layer of the polished optical glasses., *Optical Journal*, 75. p.79-86.
6. VASILEVSKAYA T. N., KAPLYANSKII A. A., KULINKIN A. B. FEOFILOV S. P., (2013), Luminescence of Cr^{3+} impurity ions in $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ nanocrystals and clusters embedded in lithium germanate glasses, *Physics of the Solid State*, 45. p.915-922.

Надійшла до редколегії 11.12.15