

Спектрально-люминесцентные свойства наноструктурированных Ce-Nd-содержащих кварцевых гель-стекол

Г. Е. Малашкевич¹⁾, Г. И. Семкова, В. Е. Гайшун, А. В. Мудрый

Институт молекулярной и атомной физики НАН Беларуси, 220072 Минск, Беларусь

Поступила в редакцию 29 августа 2001 г.

В кварцевых гель-стеклах сформированы сложные Ce^{4+} - Nd^{3+} -центры, характеризующиеся слабым кроссрелаксационным тушением люминесценции, повышенным коэффициентом ее ветвления в переходах ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$, ${}^4I_{13/2}$, сильной структуризацией одноименных спектральных полос и эффективной внутрицентральной сенсбилизацией люминесценции. При восстановлении ионов Ce^{4+} до трехзарядного состояния имеет место ослабление структуры люминесцентных полос ионов Nd^{3+} , а соотношение их интенсивностей приближается к характерному для Nd-содержащего кварцевого гель-стекла.

PACS: 78.20.-e, 78.55.-m

Наноструктурирование Ln-содержащих стекол дает возможность придать им новые, нетипичные для разупорядоченных материалов, спектрально-люминесцентные свойства, позволяющие значительно повысить конкурентоспособность различных лазеров и световых преобразователей на таких стеклах. К числу задач, которые могут быть решены с помощью наноструктурирования, относятся создание Nd-содержащих стекол с повышенной долей квантов, излучаемых в переходе ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ ($\lambda \sim 1.34$ мкм), а также стекол с эффективным ультрафиолетовым возбуждением инфракрасной люминесценции. Эти задачи на протяжении многих лет остаются актуальными для ряда практических применений. Значительный интерес они представляют и с материаловедческой точки зрения.

В настоящей работе предпринята попытка получить такие стекла, используя недавно обнаруженную возможность формирования в кварцевых гель-стеклах сложных Ce^{4+} - Ln^{3+} -центров [1–4], где Ln = Ce, Sm, Eu, характеризующихся повышенной симметрией оксокомплексов Ln(III) и эффективной сенсбилизацией их люминесценции фотовосстановленными метастабильными ионами $(Ce^{4+})^-$, поглощающими в ультрафиолетовой области спектра.

Опытные образцы были получены путем прямого перехода “золь – гель – стекло” по известному методу [2]. Активация осуществлялась пропиткой пористых ксерогелей растворами соединений неодима и церия. Спекание ксерогелей до состояния прозрачного стекла проводилось в кислороде. Восстановление ионов Ce^{4+} до Ce^{3+} осуществлялось путем отжига стекла

в водороде. Концентрация активаторов N определялась послойно с помощью спектрометра ‘Spectroscan’ с предельной ошибкой измерений $\pm 15\%$ и усреднялась по объему. Все реактивы имели квалификацию ОСЧ. Фазовый состав стекол контролировался с помощью рентгеновского дифрактометра ДРОН-2.0 и ретрового электронного микроскопа S-806.

Спектры светоослабления регистрировались на спектрофотометре “Cary-500” и представлялись в виде зависимости натурального показателя светоослабления k от длины волны λ . Спектры люминесценции и ее возбуждения регистрировались на спектрофлуориметре СДЛ-2, исправлялись [5], приводились в максимуме к единице и представлялись в виде зависимости числа квантов на единичный интервал длин волн $dn/d\lambda$ от λ . Для ослабления гашения люминесценции соактивированных образцов использовалось фронтальное возбуждение, а их толщина уменьшалась до 0.3 мм. Квантовый выход люминесценции η ионов Nd^{3+} определялся сравнительным методом [5]. В качестве эталона использовалось паспортизированное стекло ГЛС-22. Все спектральные измерения проведены при $T = 298$ К.

На рис.1 изображены спектры светоослабления исследованных стекол. Видно, что для одноактивированного стекла с $N_{Nd} = 2 \cdot 10^{19}$ ионов/см³ характерно существенное превышение интенсивности “сверхчувствительной” полосы ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4G_{5/2}$, ${}^2G_{7/2}$ ($\lambda_{max} \approx 580$ нм) ионов Nd^{3+} над интенсивностями остальных полос (кривая 1). Для соактивированного стекла с $N_{Nd} = 0.5N_{Ce} = 1.5 \cdot 10^{20}$ ионов/см³ наблюдается значительное ослабление как относительной интенсивности указанной сверхчувствительной полосы, так и интегральной интенсивности $f-f$ -полос,

¹⁾e-mail: malash@imaph.bas-net.by

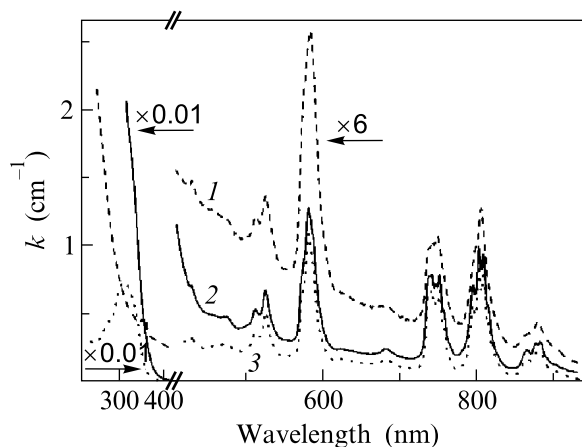


Рис.1. Спектры светоослабления Nd- (1) и Ce-Nd-содержащих стекол до (2) и после (3) отжига в водороде; N_{Nd} , 10^{19} ионов/см³: 2 (1), 15 (2, 3), $N_{Ce} = 3 \cdot 10^{20}$ ионов/см³ (2, 3)

приведенных к одному иону Nd^{3+} (кривая 2). Одновременно происходит усиление структуры ИК полос ионов Nd^{3+} , а также появляется интенсивная УФ полоса с примыкающей к ней слабоинтенсивной бесструктурной полосой, захватывающей всю видимую область. Отжиг этого стекла в водороде ведет к сильному ослаблению и сужению УФ полосы, а также к исчезновению диффузного поглощения в видимой области, но слабо отражается на относительных интенсивностях и структуре полос, обусловленных ионами Nd^{3+} (кривая 3). Заметим, что увеличение N_{Nd} до $4 \cdot 10^{20}$ ионов/см³ в одноактивированном стекле также сопровождается ослаблением относительной интенсивности сверхчувствительной полосы и удельного поглощения ионов Nd^{3+} , однако практически не влияет на структуру их спектральных полос.

На рис.2 изображены спектры ИК люминесценции исследованных стекол. Видно, что спектр одноактивированного стекла при возбуждении неселективным излучением в области 300–750 нм (ксеноновая лампа ДКСШ-100 и светофильтр СЗС25) представлен тремя слабоструктурными полосами (кривая 1), наиболее интенсивная из которых соответствует переходу ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ ионов Nd^{3+} ($\lambda_{max} \approx 905$ нм). Четвертая полоса при 1900 нм более чем на два порядка слабее и на рисунке не приведена. При селективном возбуждении в указанной области с полушириной полосы возбуждающего излучения 2 нм характер этого спектра сохраняется. Подобное “спектроскопическое поведение” одноактивированного стекла имеет место и при высоких N_{Nd} . Спектр соактивированного стекла при неселективном возбуждении отличается наличием новых узких компонент и перераспределением

интегральных интенсивностей спектральных полос. Наиболее ярко эти изменения проявляются при возбуждении излучением с длиной волны $\lambda_{exc} \leq 400$ нм (кривая 2). Примечательно, что положение новых узких компонент для соактивированного стекла весьма слабо изменяется при сканировании λ_{exc} . После отжига этого стекла в водороде имеет место ослабление структуры спектральных полос (кривая 3), а распределение их относительных интенсивностей приближается к распределению, характерному для одноактивированных стекол.

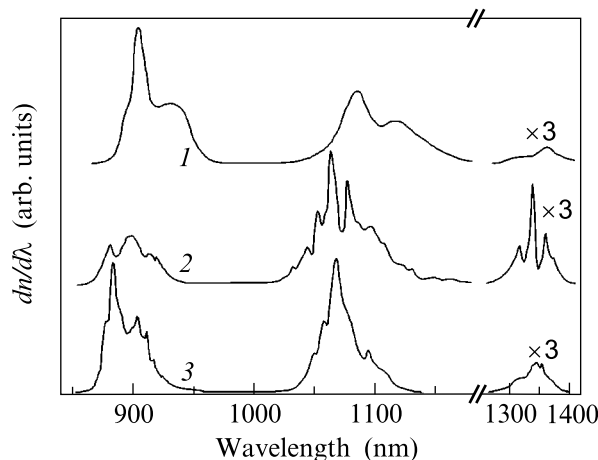


Рис.2. Нормированные и корректированные спектры ИК-люминесценции Nd- (1) и Ce-Nd-содержащих стекол до (2) и после (3) отжига в водороде; N_{Nd} , 10^{19} ионов/см³: 2 (1), 15 (2, 3), $N_{Ce} = 3 \cdot 10^{20}$ ионов/см³ (2, 3), λ_{exc} , нм: 300–750 (1), 370 (2, 3)

На рис.3 изображены спектры возбуждения ИК люминесценции исследованных стекол. Как видно, спектр одноактивированного стекла (кривая 1) при длине волны регистрации λ_{reg} , соответствующей полосе ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ ионов Nd^{3+} ($\lambda_{max} \approx 1085$ нм), отличается от соответствующего спектра поглощения как соотношением интенсивностей спектральных полос активатора (увеличивается относительная интенсивность сверхчувствительной полосы), так и их формой. В спектре соактивированного стекла при $\lambda_{reg} = 1340$ нм (кривая 2) наблюдается сближение значений парциальных интенсивностей основных спектральных полос ионов Nd^{3+} и появляется интенсивная и широкая УФ-полоса. Отжиг этого стекла в водороде ведет к изменению положения и формы последней, а также вызывает заметные изменения контуров $f-f$ -полос (кривая 3).

Изложенные результаты необходимо дополнить сообщением, что присутствия кристаллической фазы

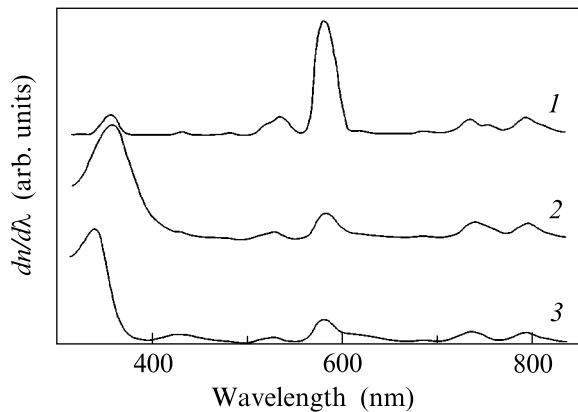


Рис.3. Нормированные и скорректированные спектры возбуждения ИК-люминесценции Nd- (1) и Ce-Nd-содержащих стекол до (2) и после (3) отжига в водороде; N_{Nd} , 10^{19} ионов/ $см^3$: 2 (1), 15 (2, 3), $N_{Ce} = 3 \cdot 10^{20}$ ионов/ $см^3$ (2, 3), λ_{reg} , нм: 1075 (1), 1340 (2, 3)

во всех исследованных образцах не выявлено. При этом значение η для одноактивированного стекла, возбуждаемого в полосе ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4F_{3/2}$, составляет $\approx 5\%$ при $N_{Nd} = 2 \cdot 10^{19}$ ионов/ $см^3$ и снижается до 0.5% при $N_{Nd} = 4 \cdot 10^{20}$ ионов/ $см^3$. Для спеченного в кислороде соактивированного стекла при аналогичных условиях возбуждения оно близко к 15% . При возбуждении этого стекла в УФ полосе ($\lambda_{exc} = 355$ нм) значение η снижается до 5% и снова приближается к 15% после отжига в водороде. Заметим также, что концентрация ионов гидроксила, определенная по известному методу [2], для исследованных стекол составляет ≈ 0.8 масс. %.

Радикальные отличия обусловленных ионами Nd^{3+} спектров спеченного в кислороде соактивированного стекла от соответствующих спектров одноактивированного стекла (сравни кривые 1 и 2 на рис.1–3) следует связать с образованием сложных $Ce^{4+}-Nd^{3+}$ -центров. Появление последних оказывается возможным благодаря сравнительно малому ионному радиусу четырехзарядного церия ($\sim 0.8 \text{ \AA}$ [6]), что позволяет ему в соответствие с геометрическим критерием [7] формировать семи-, возможно, шестикоординированные полиэдры с кислородом. В таком случае, согласно следствию [8] из правила электростатической валентности Полинга, они могут выполнять роль буферных элементов, способствующих вхождению в жесткий кремний-кислородный каркас более высококоординированных ионов лантаноидов и, тем самым, образованию таких сложных центров. Полученные нами недавно резуль-

таты²⁾ по исследованию электронно-колебательного взаимодействия $4f$ -электронов ионов Eu^{3+} с окружением в $Ce^{4+}-Eu^{3+}$ -центрах кварцевого гель-стекла свидетельствуют о вытеснении структурных элементов Si–O за пределы этих центров. Данный факт, с учетом отсутствия признаков кристаллизации в исследованных стеклах, позволяет полагать, что подобные сложные центры представляют собой оксидные наночастицы, в которых ионы Ln^{3+} окружены оксокомплексами $Ce(IV)$. Наблюдающееся при этом ослабление сверхчувствительной полосы и удельного поглощения ионов Nd^{3+} (сравни кривые 1 и 2 на рис.1) свидетельствует о повышении симметрии оксокомплексов $Nd(III)$ в таких наночастицах. Причиной этого повышения, по нашему мнению, является относительно невысокая степень ковалентности химической связи $Ce^{4+}-O^{2-}$, которая, согласно [9], составляет $\approx 33\%$. В пользу такой интерпретации свидетельствует отсутствие повышения симметрии $Nd(III)$ в кварцевых гель-стеклах при использовании в качестве буфера шестикоординированных ионов Al^{3+} [10], проявляющих в соединениях с кислородом степень ковалентности, близкую к 41% . Наличие указанных наночастиц делает понятным отсутствие непрерывного изменения спектров люминесценции при переходе от одного сложного центра к другому в пределах их ансамбля и значительно большую величину η для соактивированных стекол по сравнению с Nd-содержащими, для которых характерно [10] образование Nd–Nd-центров с потушенной в результате кроссрелаксационных взаимодействий люминесценцией.

Присутствие интенсивной УФ полосы в спектре возбуждения ИК люминесценции $Ce^{4+}-Nd^{3+}$ -центров (см. кривую 2 на рис.3) свидетельствует об эффективной внутрицентральной передаче возбуждений на ионы Nd^{3+} . Как известно [2], ионы Ce^{4+} не люминесцируют, поэтому такая передача может осуществляться лишь от лабильных фотовосстановленных ионов $(Ce^{4+})^-$, спектр поглощения которых близок к одноименному спектру ионов Ce^{3+} [11]. Отсутствие способности ионов Nd^{3+} к понижению своего зарядового состояния в стеклах позволяет говорить о сверхобменном механизме данной передачи при одновременном возврате электрона из основного состояния $(Ce^{4+})^-$ на лиганд. Необходимое для этого перекрытие электронных орбиталей донора и акцептора может обеспечиваться при связывании ионов Ce^{4+} и Nd^{3+} мостиковым кислородом с образо-

²⁾ Данные результаты будут опубликованы в отдельной работе.

ванием конфигурации, близкой к коллинеарной [12]. Слабое изменение относительной интенсивности УФ полосы возбуждения в результате отжига соактивированного стекла в водороде (сравни кривые 2 и 3 на рис.3) логично объяснить близостью положения возбужденных энергетических состояний ионов $(\text{Ce}^{4+})^-$ и Ce^{3+} , хорошим резонансом их с близлежащими состояниями ионов Nd^{3+} и незначительным изменением расстояния между соактиваторами при восстановлении Ce^{4+} до Ce^{3+} . При этом существенное уменьшение расщепления люминесцентных полос ионов Nd^{3+} после отжига соактивированного стекла в водороде (сравни кривые 2 и 3 на рис.2) является в основном следствием снижения силы поля их окружения. Что касается нетипичного для такого активатора, как ионы Nd^{3+} , видоизменения спектральных полос при $\lambda \sim 430$ и 620 нм (сравни кривые 1 и 3 на рис.3), то для его интерпретации требуются дополнительные исследования.

С практической точки зрения наиболее привлекательным свойством сформированных $\text{Ce}^{4+}\text{-Nd}^{3+}$ -центров является относительно высокий ($\approx 15\%$) коэффициент ветвления люминесценции [13] в переходе ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$, что важно при создании лазеров и усилителей для линий оптической связи на длине волны, соответствующей минимальной материальной дисперсии кварцевого стекла. Логично также полагать, что снижение доли группировок $\text{Ce}^{4+}\text{-O-}\text{Ce}^{3+}$ и $\text{Ce}^{4+}\text{-O-Fe}^{3+}$, поглощающих в УФ, видимой и частично в ближней ИК областях спектра [14], равно как и использование специальных методов дегидратации, должно существенно повысить значение η для стекол с рассмотренными $\text{Ce}^{4+}\text{-Nd}^{3+}$ -центрами.

Работа частично поддержана Белорусским республиканским фондом фундаментальных исследований (грант # Ф00-186).

1. Г. Е. Малашкевич, Е. Н. Подденежный, И. М. Мельниченко и др., *Опт. и спектр.* **78**, 84 (1995).
2. G. E. Malashkevich, E. N. Poddenezhny, I. M. Melnichenko et al., *J. Non-Cryst. Solids* **188**, 107 (1995).
3. Г. Е. Малашкевич, Е. Н. Подденежный, И. М. Мельниченко и др., *ФТТ* **40**, 458 (1998).
4. Г. Е. Малашкевич, А. Г. Маханек, А. В. Семченко и др., *ФТТ* **41**, 229 (1999).
5. С. Паркер, *Фотолюминесценция растворов*, М.: Мир, 1972 (C. A. Parker, *Photoluminescence of Solutions*, Amsterdam-London-New York: Elsevier Publishing Company, 1968).
6. *Химия и периодическая таблица*, под ред. К. Сайто. М.: Мир, 1982 (*Chemistry and Periodic Table*, Ed. K. Saito, Iwanami Shoten, Publ., 1979).
7. Б. К. Вайнштейн, В. М. Фридкин, В. Л. Инденбом, *Современная кристаллография*, т. 2, М.: Наука, 1979.
8. Л. Е. Агеева, В. И. Арбузов, Е. И. Галант и др., *ФХС* **13**, 409 (1987).
9. Н. Н. Ермоленко, *Стекло, ситаллы и силикатные материалы* **5**, 3 (1976).
10. G. E. Malashkevich, P. P. Pershukevich, E. N. Poddenezhny et al., *ЖПС* **62**, 61 (1995).
11. В. И. Арбузов, М. Н. Толстой, М. А. Элертс и др., *ФХС* **13**, 581 (1987).
12. М. С. Полуэктов, Н. П. Ефрюшина, С. А. Гава, *Определение микроколичеств лантаноидов по люминесценции кристаллофосфоров*, Киев.: Наукова думка, 1976.
13. Г. Е. Малашкевич, Н. В. Овчаренко, Т. В. Смирнова и др., *ФХС* **17**, 52 (1991).
14. G. E. Malashkevich, G. I. Semkova, and W. Strek, *J. of Alloys and Compounds* (2001) (will be published).