

СЕНСИБИЛИЗАЦИЯ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ИОНОВ ТРЕХВАЛЕНТНЫМ ЖЕЛЕЗОМ В СТЕКЛАХ

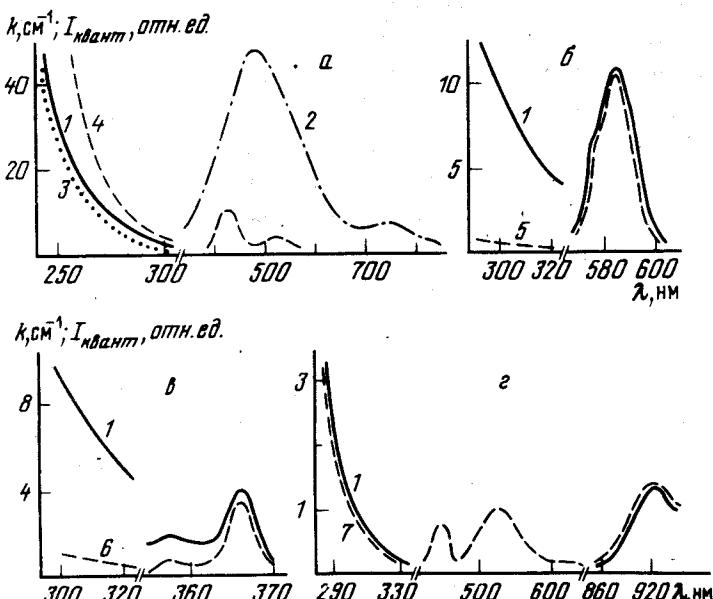
*Малашкевич Г.Е., Коржик М.В., Лившиц М.Г.,
Блинов А.Л., Борик М.А.*

Впервые обнаружена сенсибилизация люминесценции ряда редкоземельных активаторов через состояние переноса заряда $O^{2-} \rightarrow Fe^{3+}$. Установлено, что эффективность такого процесса в системе Fe–Yb, может достигать единицы.

Появление мощных источников световой накачки, обеспечивающих преимущественно ультрафиолетовое излучение, поставило в разряд актуальных проблем задачу поиска сенсибилизаторов, способных передавать энергию указанного излучения традиционным активаторам. Интересным в этом плане представляется трехвалентное железо, обладающее интенсивной полосой переноса заряда (ППЗ) между ионами кислорода и металла при $\lambda < 300$ нм и метастабильным внутриионным состоянием при $\tilde{\nu} \sim 11000 - 15000 \text{ см}^{-1}$, расположенным выше начальных "лазерных" уровней основных редкоземельных активаторов. Однако сообщений о подобном использовании данного химического элемента в литературе не встречается. Попытка восполнить этот пробел и предпринята в настоящей работе.

На приведенном рисунке изображены истинные спектры поглощения, люминесценции и ее возбуждения исследованных бесщелочных оксидных стекол, активированных ионами Fe^{3+} и соактивированных ионами Nd^{3+} , Er^{3+} , Yb^{3+} . Поскольку абсорбция в видимой области спектра ионов Fe^{3+} связана с запрещенными по спину внутриконфигурационными переходами, основной вклад в поглощение стекол с примесью железа вносит ППЗ, длинноволновый край которой представлен на рис. а. В люминесценции этих стекол наблюдаются две полосы с максимумами при $\lambda \sim 490$ и 750 нм. Спектры их возбуждения в ультрафиолетовой области практически совпадают, а в видимой области для длинноволновой полосы подобны абсорбционному спектру ионов Fe^{3+} . Последний факт, а также наличие дальнего экспоненциального участка на кривой высыпчивания при $\lambda \sim 750$ нм с постоянной, изменяющейся в пределах 1,2–3,5 мс, позволяет однозначно связать длинноволновую люминесценцию с распадом метастабильного состояния данного активатора. Что касается полосы при $\lambda \sim 490$ нм, то выяснение ее природы требует дополнительных исследований. Имеющиеся данные позволяют лишь утверждать, что она не обусловлена флуоресценцией из возбужденного состояния переноса заряда, так как оценка его радиационной длительности на основе вычисления интеграла Кравца для ППЗ дает величину, по крайней мере, на два порядка меньше наблюдаемой. Из рис. б–г, относящихся к рассматриваемым стеклам с одинаковой молярной концентрацией Ln_2O_3 , видно, что наличие железа приводит к появлению полосы возбуждения люминесценции редкоземельных активаторов в спектральной области, соответствующей ППЗ. Вычисление квантового выхода передачи возбуждений из состояния переноса заряда ионам Ln^{3+} по формуле $\eta_c = I_{\lambda \text{ ППЗ}} \cdot k_{\lambda L_n} / I_{\lambda L_n} \cdot k_{\lambda \text{ ППЗ}}$, где I и k – интенсивность и показатель поглощения в спектрах возбуждения люминесценции и абсорбции соактиваторов, показывает, что в неодимовых и эрбьевых стеклах он составляет около 5 и 10% соответственно (рис. б, в). Для ионов Yb^{3+} в аналогичных условиях он также близок к 10%. При снижении концентрации трехвалентного железа на порядок величина η_c значительно возрастает, а в иттербьевых стеклах практически достигает единицы (см. рис. г). Полученные результаты представляются труднообъяснимыми без дополнительных предположений, поскольку интеграл перекрытия абсорбционных полос указанных активаторов со спектром лю-

минесценции железосодержащего стекла имеет наименьшую величину для системы Fe-Yb (см. рис. а, г). По-видимому, изображенная на рис. а полоса люминесценции при $\lambda \sim 750$ нм относится к переходу ${}^4T_1({}^4G) \rightarrow {}^6A_1({}^6S)$ четырехкоординированных ионов Fe^{3+} , интенсивность которого выше, чем перехода ${}^4T_{1g}({}^4G) \rightarrow {}^6A_{1g}({}^6S)$ шестикоординированных. В то же время в исследованных бесщелочных стеклах должны преобладать полизэдры $[\text{FeO}_6]$, метастабильное состояние ионов Fe^{3+} в которых расположено ниже, чем в полизэдрах $[\text{FeO}_4]$. Очевидно, хороший резонанс между состояниями ${}^2F_{5/2}$ ионов Yb^{3+} и ${}^4T_{1g}({}^4G)$ шестикоординированных ионов Fe^{3+} , а также малое минимальное расстояние между этими соактиваторами — согласно следствию из правила электростатической валентности Полинга³ они могут соединяться через мостиковые анионы кислорода — и обеспечивают эффективную сенсибилизацию в рассматриваемой системе. В пользу предложенной интерпретации свидетельствует различие спектров возбуждения люминесценции в области, соответствующей внутренконфигурационным переходам трехвалентного железа (см. кривые 4, 7 на рис. а, г), и отсутствие спектроскопических проявлений двухвалентного иттербия⁴, способного сенсибилизировать люминесценцию трехвалентного. При реальности описанной ситуации более низкая величина η_c в неодимовых стеклах объясняется необходимостью поглощения фононов при передаче возбуждений для компенсации дефицита энергии между состояниями ${}^4T_{1g}({}^4G)$ шестикоординированных ионов Fe^{3+} и ${}^4F_{3/2}$ ионов Nd^{3+} . Что касается сенсибилизации люминесценции ионов Nd^{3+} и Er^{3+} от четырехкоординированных ионов Fe^{3+} , то она не должна быть эффективной, так как в соответствии с упомянутым выше следствием последние не могут входить в ближайшую катионную оболочку лантаноидов.



Спектры поглощения (1), люминесценции (2) и ее возбуждения (3–7) стекол, активированных ионами Fe^{3+} (а) и соактивированных ионами Nd^{3+} (б), Er^{3+} (в), Yb^{3+} (г). 3–7 — $\lambda_{\text{пер}} = 490, 750, 890, 1500, 978$ нм соответственно. $T = 298$ К. Интенсивности спектральных полос, изображенных кривыми 4, 7, в области 400–650 нм даны безотносительно к интенсивностям в ультрафиолете.

В заключение отметим, что, несмотря на фотовосстановление трехвалентного железа под действием ультрафиолетового излучения⁵ и сопутствующий ему рост поглощения в ближней инфракрасной области спектра, эффективная сенсибилизация в системе

Fe-Yb при чрезвычайно низких концентрациях ионов может представлять практический интерес.

Литература

1. Лунгер С.Г. ЖПС, 1968, 8, 964.
2. Scott G.B., Lacklison D.E., Page J.L. Phys. Rev. B, 1974, 10, 971.
3. Агеева Л.Е., Арбузов В.И., Галант Е.И. и др. Физика и химия стекла, 1987, 13, 409.
4. Гафт М.Л., Горобец Б.С. ЖПС, 1979, 31, 978.
5. Малашкевич Г.Е., Ермоленко Н.Н., Сивко А.П. и др. ЖПС, 1984, 41, 505.

Институт физики

Академии наук Белорусской ССР

Поступила в редакцию

22 сентября 1987 г.