Письма в ЖЭТФ, том 98, вып. 12, с. 881 – 885

Влияние фотоперезарядки ионов Ag^+ на сенсибилизированную люминесценцию Eu^{3+} в оксидных пленках

Г. Е. Малашкевич[1)], *Г. П. Шевченко*[+], *А. П. Ступак, Ю. В. Бокшиц*[+], *А. А. Суходола, И. В. Станишевский*[*]

Институт физики им. Степанова НАН Беларуси, 220072 Минск, Беларусь

[+]*Научно-исследовательский институт физико-химических проблем БГУ, 220080 Минск, Беларусь*

[*]*Белорусский государственный аграрный технический университет, 220023 Минск, Беларусь*

Поступила в редакцию 28 октября 2013 г.

После переработки 25 ноября 2013 г.

Установлено, что в пленках систем GeO_2–Eu_2O_3–Ag и SiO_2–Eu_2O_3–Ag в процессе возбуждения ультрафиолетовым излучением ионов серебра имеет место ослабление сенсибилизированной ими люминесценции ионов Eu^{3+}. Степень и скорость такого ослабления изменяются в широких пределах в зависимости от природы матрицы, температуры термообработки и энергии возбуждающего кванта. Обнаруженный эффект объясняется фотоперезарядкой ионов серебра в сложных Ag–Eu-центрах.

DOI: 10.7868/S0370274X13240041

Ранее при исследовании пленок системы GeO_2–Eu_2O_3–Ag [1] было показано, что простые и сложные ионы серебра, образующиеся в процессе термообработки, способны связываться мостиковым кислородом с ионами европия. Это ведет к эффективной сенсибилизации ими люминесценции Eu^{3+}, позволяющей на 2–3 порядка увеличить интенсивность последней при возбуждении в УФ-области. В этой же работе показано, что эффективными сенсибилизаторами люминесценции Eu^{3+} являются и олигомерные кластеры серебра $(Ag^0)_n$, стабилизированные на поверхности наночастиц и аналогичным образом связанные с редкоземельными ионами. Логическим следствием формирования таких связей является осуществление сенсибилизации люминесценции редкоземельного иона, по крайней мере в случае простых ионов Ag^+, по обменно-резонансному механизму [2]. Заметим, что подобная сенсибилизация и увеличение в некоторых случаях интенсивности "сверхчувствительных" переходов Ln^{3+} при формировании мостиковых связей Ag–O–Ln создают иллюзию усиления люминесценции этих ионов в результате воздействия на них электромагнитного поля, обусловленного поверхностным плазмонным резонансом (ППР).

С другой стороны, давно известно [3–5], что ионы серебра в оксидных матрицах могут подвергаться как фотовосстановлению, так и фотоокислению в результате взаимодействия с дефектами матрицы. Правда, механизм такого процесса не всегда ясен. Естественно ожидать, что подобная фотоперезарядка должна отразиться на эффективности описанной выше сенсибилизации. Однако в работах [1, 2] этот вопрос не рассмотрен. Не удалось нам обнаружить сведений о влиянии фотоперезарядки ионов серебра на сенсибилизированную ими люминесценцию редкоземельных активаторов и в литературе. Вышеизложенное и явилось причиной постановки настоящей работы.

Исследование проводилось на 10-слойных пленках систем GeO_2–Eu_2O_3–Ag и SiO_2–Eu_2O_3–Ag. Пленки получались из соответствующих композитных золей методом центрифугирования с использованием тартратного ($KNaC_4H_4O_6$) комплекса европия (далее "тартратные" пленки) либо соли $Eu(NO_3)_3$ (далее "азотнокислые" пленки) [1]. Их толщина, определенная с помощью профилометра Talystep, составляла 180–200 нм. Серебро во всех случаях вводилось в виде $AgNO_3$. Концентрации Eu_2O_3 и Ag составляли по 10 мол%. Подложки были выполнены из кварцевого стекла КУ-1. Все пленки последовательно отжигались при различных температурах T_{an} в течение 30 мин.

Запись спектров оптической плотности (СОП) осуществлялась на спектрофотометре Cary 500. Стационарные спектры люминесценции (СЛ) регистрировались на спектрофлуориметре СМ2203 (ЗАО "СОЛАР"). При импульсном возбуждении излучением четвертой и третьей гармоник моноимпульсного неодимового лазера ($\lambda = 266$ и 357 нм соответственно, длительность импульса 10 нс) СЛ

[1)]e-mail: g.malashkevich@ifanbel.bas-net.by

исследовались с помощью модернизированного спектрометра СДЛ-1. Регистрация осуществлялась с использованием ПЗС-матриц с разрешением 2 нм для обзорных спектров и 0.15 нм для спектров индивидуальных полос $^5D_0 \rightarrow {^7F_j}$ ионов Eu^{3+}. Все измерения проводились при $T = 298$ K.

На рис. 1 изображены СОП пленок с $T_{\rm an} = 500\,^\circ$C до и после десятиминутной экспозиции

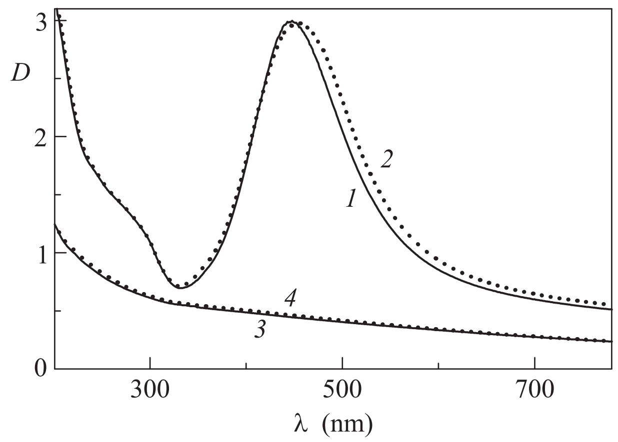

Рис. 1. Спектры оптической плотности тартратной GeO_2–Eu_2O_3–Ag (*1*, *2*) и азотнокислой SiO_2–Eu_2O_3–Ag (*3*, *4*) пленок до (*1*, *3*) и после (*2*, *4*) облучения излучением ксеноновой лампы ($T_{\rm an} = 500\,^\circ$C, $P \approx 1$ Вт/см^2)

под излучением ксеноновой лампы высокого давления (ДКсШ-3000) с удельной световой мощностью $P \approx 1$ Вт/см^2. Для тартратной пленки GeO_2–Eu_2O_3–Ag наблюдается интенсивная полоса поглощения при $\lambda \approx 450$ нм (кривая *1*), обусловленная ППР в наночастицах $(Ag^0)_n$. Экспозиция этой пленки приводит к небольшому уширению данной полосы, смещению ее максимума в длинноволновую область и появлению едва заметного плеча при $\lambda \approx 370$ нм (кривая *2*). Подобная полоса ППР с аналогичной зависимостью от используемой экспозиции наблюдается и для тартратной пленки SiO_2–Eu_2O_3–Ag с идентичной $T_{\rm an}$ (на рисунке эти спектры не приведены). Спектр оптической плотности азотнокислой пленки GeO_2–Eu_2O_3–Ag (на рисунке не приведен) характеризуется значительно меньшей интенсивностью полосы ППР. Для одноименной же пленки SiO_2–Eu_2O_3–Ag она вообще практически отсутствует, как и зависимость от используемой экспозиции (ср. кривые *3* и *4*). Увеличение $T_{\rm an}$ до 700 °C для тартратных пленок сопровождается небольшим коротковолновым смещением полосы ППР, уменьшением ее интенсивности и снижением чувствительности к экспозиции.

На рис. 2 изображены СЛ тартратной пленки GeO_2–Eu_2O_3–Ag с $T_{\rm an} = 700\,^\circ$C при возбуждении единичным лазерным импульсом с $P_{\rm im} \approx 1 \times 10^5$ Вт/см^2 и $\lambda = 266$ нм в начале (кривая *1*) и в конце (кривая *2*) серии из $5 \cdot 10^3$ импульсов, нормированные к пиковой интенсивности полос при $\lambda \approx 615$ нм (обзорный спектр) и 575 нм (вставка). Как видно, первоначальный СЛ представлен известными узкими полосами $^5D_0 \rightarrow {^7F_{j=0-4}}$ ионов Eu^{3+} и более слабыми широкими полосами в области 350–560 нм. Конечный обзорный СЛ ионов Eu^{3+} идентичен первоначальному (кривые *1* и *2* сливаются), однако нерасщепляющаяся полоса $^5D_0 \rightarrow {^7F_0}$ претерпевает небольшое (≈ 0.2 нм) коротковолновое смещение и примерно 15-процентное уширение (ср. кривые *1* и *2* на вставке). Кроме того, имеют место существенное ослабление пиковой интенсивности полосы при $\lambda \approx 410$ нм и небольшое увеличение интенсивности полосы в области 500–560 нм. Заметим, что при аналогичном возбуждении излучением с $\lambda = 357$ нм смещения либо уширения полосы $^5D_0 \rightarrow {^7F_0}$ не обнаружено. Однако после экспозиции пленки под излучением ксеноновой лампы, идентичной используемой при исследовании СОП, коротковолновое смещение этой полосы опять возникает.

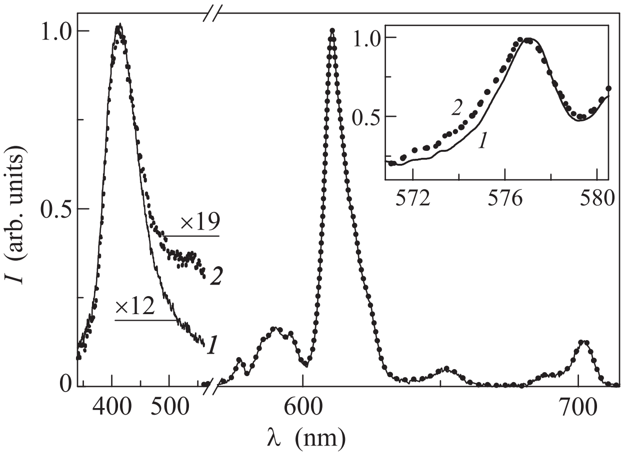

Рис. 2. Спектры люминесценции тартратной пленки GeO_2–Eu_2O_3–Ag в начале (*1*) и в конце (*2*) облучения серией из $5 \cdot 10^3$ импульсов с $\lambda = 266$ нм ($T_{\rm an} = 700\,^\circ$C, $P_{\rm im} \approx 1 \cdot 10^5$ Вт/см^2)

На рис. 3 изображена временная зависимость нормированной относительной интенсивности I/I_0 сенсибилизированной люминесценции ионов Eu^{3+} в исследованных пленках при стационарном возбуждении излучением с $\lambda_{\rm ex} = 280$ нм и $P \approx 0.001$ Вт/см^2 для различных $T_{\rm an}$. Здесь I_0 – начальная интенсивность люминесценции. Регистрация люминесценции осуществлялась при $\lambda_{\rm rec} = 615$ нм со спектральной шириной щели монохроматора 4 нм. Видно, что для тартратной пленки GeO_2–Eu_2O_3–Ag при $T_{\rm an} =$

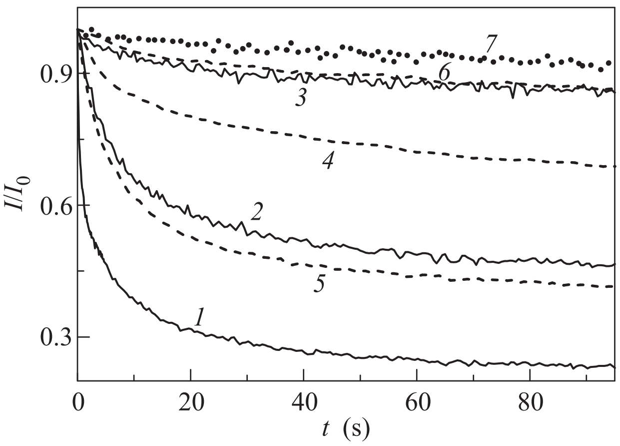

Рис. 3. Зависимость интенсивности люминесценции ионов Eu^{3+} в тартратных (*1–3*) и азотнокислых (*4–6*) пленках GeO$_2$–Eu$_2$O$_3$–Ag и в тартратной пленке SiO$_2$–Eu$_2$O$_3$–Ag (*7*) от времени при стационарном возбуждении ($\lambda_{\text{ex}} = 280$ нм, $P \approx 0.001$ Вт/см^2, $\lambda_{\text{rec}} = 615$ нм) для различных T_{an} [°C]: 500 (*1, 4, 7*), 600 (*2, 5*), 800 (*3, 6*)

$= 500\,°$C в течение примерно 3 с с момента начала возбуждения имеет место двукратное снижение I. Спустя примерно полторы минуты I выходит на стационарное значение, составляющее ≈ 0.3 от начального (см. кривую *1*). При увеличении T_{an} до 600 °C (кривая *2*) и 800 °C (кривая *3*) степень такого снижения симбатно уменьшается, а время выхода на стационарное значение возрастает до 2 и 5 мин. Для азотнокислой пленки GeO$_2$–Eu$_2$O$_3$–Ag при $T_{\text{an}} = 500\,°$C степень снижения I со временем значительно меньше (ср. кривые *4* и *1*), а при $T_{\text{an}} = 600\,°$C (кривая *5*) и 800 °C (кривая *6*) практически идентична таковой для тартратной пленки. Для пленок на кремнеземной основе зависимость $I(t)$ гораздо менее выражена (кривая *7*), однако время достижения стационарного значения возрастает приблизительно до 10 мин. После 10-минутной выдержки в темноте при комнатной температуре для всех исследованных пленок наблюдается примерно 10-процентное увеличение I, достигнутой на момент прекращения возбуждения. Полное восстановление значения этого параметра имеет место лишь после дополнительного отжига при $T_{\text{an}} \approx 300\,°$C.

На рис. 4 изображены спектры тушения люминесценции (СТЛ) ионов Eu^{3+} в исследованных тартратных пленках с $T_{\text{an}} = 600\,°$C. Данные спектры строились как зависимость $\Delta I/I_0$ от длины волны стационарного возбуждения ($\lambda_{\text{rec}} = 615$ нм). Здесь ΔI – разность между интенсивностью люминесценции ионов Eu^{3+} в начале и в конце измерения, длительность которого составляла 3 мин. Для обеспечения одинакового числа возбуждающих квантов при построении СТЛ осуществлялась корректировка ширины щели монохроматора возбуждения и при каждой λ_{ex} использовался необлученный участок пленки. Видно, что спектр пленки GeO$_2$–Eu$_2$O$_3$–Ag (кривая *1*) характеризуется интенсивной полосой при $\lambda \leq 250$ нм и слабоинтенсивной широкой полосой при $\lambda \approx 300$ нм, длинноволновое "крыло" которой тянется вплоть до $\lambda \approx 400$ нм. Спектр пленки SiO$_2$–Eu$_2$O$_3$–Ag (кривая *2*) при $\lambda \geq 300$ нм практически повторяет спектр описанной германатной пленки, однако наиболее интенсивная полоса в нем расположена при $\lambda \approx 270$ нм.

Изложенные результаты свидетельствуют о том, что уже при достаточно слабом стационарном УФ-возбуждении ($P \approx 0.001$ Вт/см^2) в оксидных пленках, соактивированных ионами серебра и европия, имеет место существенное снижение значения I за время от десятков секунд до нескольких минут с момента начала возбуждения (см. рис. 3). Судя по СОП (см. рис. 1), при таком слабом возбуждении заметного изменения интегральной интенсивности полосы ППР и, следовательно, эффективности тушения люминесценции редкоземельного активатора происходить не должно. С другой стороны, постоянство коэффициента ветвления люминесценции и степени расщепления полос $^5D_0 \to {}^7F_j$ в процессе снижения I (рис. 2, ср. кривые *1* и *2* после разрыва) свидетельствует об отсутствии изменения структуры оптических центров Eu^{3+}. Поэтому в качестве основных причин наблюдаемого снижения интенсивности сенсибилизированной люминесценции последних следует рассматривать уменьшение концентрации доноров энергии и/или ухудшение условий передачи энергии от донора к акцептору.

Из литературы известно, что СЛ Ag-содержащих оксидных матриц характеризуются широкими полосами люминесценции, обусловленными изолированными Ag$^+$ ($\lambda \approx 350$ и 450 нм [6, 7]), а также Ag^{2+} ($\lambda \approx 630$ нм [8]), парными (Ag$_2$)$^+$ и (Ag$^+$)$_2$ ($\lambda \approx 450$ и 550 нм соответственно [9]), тройными (Ag$_3$)$^{2+}$ ($\lambda \approx$ ≈ 600 нм [10]) и более сложными (Ag$_n$)$^{m+}$ ($\lambda \approx$ ≈ 630 нм [1, 11]) центрами. Поскольку наиболее интенсивные полосы поглощения ионов Eu^{3+} расположены в области 350–400 нм и при 465 нм [12, 13], максимальный интеграл перекрытия этих полос с полосами люминесценции донора энергии реализуется для изолированных Ag$^+$- и парных (Ag$_2$)$^+$-центров. Поэтому снижение концентрации Ag$^+$ и (Ag$_2$)$^+$ в результате как фотоокисления, так и фотовосстановления (согласно [14] атомы Ag^0 не люминесцируют) будет сопровождаться уменьшением эффективности сенсибилизации люминесценции ионов Eu^{3+}.

Согласно приведенным литературным данным наблюдающаяся в СЛ (см. рис. 2) широкая полоса при $\lambda \approx 410$ нм не может принадлежать ионам серебра. С учетом возможного восстановления ионов Eu^{3+} под действием ионизирующего излучения эту полосу логично приписать фотовосстановленным $(Eu^{3+})^{-}$, которые характеризуются подобным СЛ [15]. Естественно, что такое фотовосстановление приведет к уменьшению интенсивности люминесценции Eu^{3+}. Однако судя по низкой интенсивности рассматриваемой широкой полосы и отсутствию заметного увеличения оптической плотности при $\lambda \approx 260$ и 310 нм (рис. 1, ср. кривые *1* и *2*), соответствующих интерконфигурационным полосам поглощения Eu^{2+} [15], эффективность этого процесса невелика. В то же время происходящее при возбуждении серией лазерных импульсов возрастание интенсивности полосы при $\lambda \approx 550$ нм (рис. 2, ср. кривые *1* и *2* до разрыва) свидетельствует в пользу повышения концентрации $(Ag^{+})_2$-, $(Ag_3)^{2+}$-, $(Ag_n)^{m+}$- и Ag^{2+}-центров. Судя по наблюдающемуся коротковолновому сдвигу барицентра полосы $^5D_0 \to {}^7F_0$ (рис. 2, ср. кривые *1* и *2* на вставке), в этом случае имеет место понижение степени ковалентности связи Eu–O. Данный эффект возможен при фотоокислении ионов серебра до двухзарядного состояния в цепочке Eu^{3+}–O–Ag^{+}, которое ведет к смещению атома кислорода от иона европия в соответствии с правилом "поляризации и контрполяризации". Действительно, оценка силы единичной химической связи Ag^{+}–O^{2-} и Ag^{2+}–O^{2-} по методу [16] показывает, что она составляет ~ 1.29 и 1.49 относительных единиц соответственно. Согласно указанному правилу это должно приводить к более сильному "перетягиванию" кислорода от европия в цепи Eu^{3+}–O–Ag^{2+} по сравнению с Eu^{3+}–O–Ag^{+} и коротковолновому сдвигу барицентра данной полосы.

Преобладающим механизмом такого фотоокисления представляется фотопревращение поверхностных OH^{-}-групп, связанных частично ковалентной связью с металлом оксида, в радикалы OH с последующим захватом ими электрона у ионов серебра по реакции $Ag^{+} + OH \to Ag^{2+} + OH^{-}$. В пользу данного механизма свидетельствует снижение степени ослабления сенсибилизированной люминесценции Eu^{3+} с увеличением T_{an} (см. рис. 3), ведущим к уменьшению концентрации OH^{-}-групп. (Более сложный характер зависимости $I(t)$ при разных T_{an} для азотнокислой пленки GeO_2–Eu_2O_3–Ag требует специального рассмотрения.) Возможен также захват электронов из возбужденных состояний ионов однозарядного серебра дырочными центрами матрицы. Подтверждением последнего является наличие в СТЛ (см. рис. 4) интенсивных полос при $\lambda \approx 270$ и ≤ 250 нм, которые можно приписать вакансиям кислорода в SiO_2 и GeO_2 соответственно [17]. Естественно, что параллельно осуществляется и известный процесс фотовосстановления ионов серебра, что подтверждается появлением едва заметной полосы поглощения в области 350–380 нм (рис. 1, кривая *2*), присущей атомарному серебру [8]. Однако судя по изложенным результатам, преимущественным все же является процесс фотоокисления.

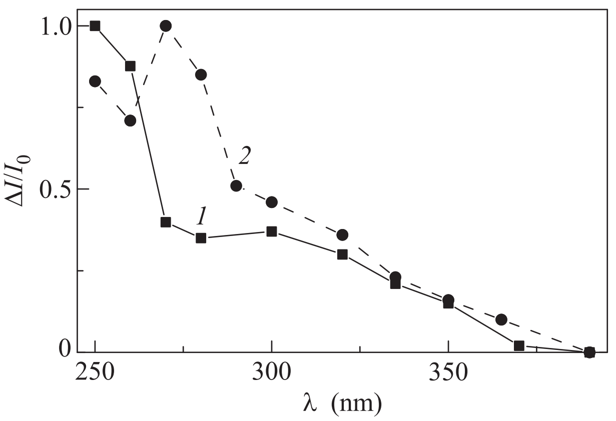

Рис. 4. Спектры тушения люминесценции ионов Eu^{3+} в тартратных пленках систем GeO_2–Eu_2O_3–Ag (*1*) и SiO_2–Eu_2O_3–Ag (*2*) ($\lambda_{rec} = 615$ нм, $T_{an} = 600\,^{\circ}$C, $P \approx \approx 0.001$ Вт/см^2)

Работа частично поддержана Белорусским республиканским фондом фундаментальных исследований (грант # Ф13К-065).

1. Г. Е. Малашкевич, Г. П. Шевченко, С. В. Сережкина, П. П. Першукевич, Г. И. Семкова, Г. К. Глушонок, ФТТ **49**, 1804 (2007).
2. Г. Е. Малашкевич, А. В. Семченко, А. А. Суходола, А. П. Ступак, А. В. Суходолов, Б. В. Плющ, В. Б. Сидский, Г. А. Денисенко, ФТТ **50**, 1408 (2008).
3. G. Elmore and H. Tanner, J. Phys. Chem. **60**, 1328 (1956).
4. Н. И. Кунцевич, В. В. Свиридов, Изв. вузов СССР. Химия и хим. технология **9**, 854 (1966).
5. Г. А. Корсуновский, ЖФХ **39**, 2136 (1965).
6. Е. Г. Бондаренко, В. О. Кабанов, О. В. Януш, ФХС **10**, 16 (1984).
7. E. Borsella, G. Battaglin, M. A. Garcia, F. Gonella, P. Mazzoldi, R. Polloni, and A. Quaranta, Appl. Phys. A **71**, 125 (2000).
8. K. Bourhis, A. Royon, G. Papon, M. Bellec, Y. Petit, L. Canioni, M. Dussauze, V. Rodriguez, L. Binet, D.

Caurant, M. Treguer, J.-J. Videau, and T. Cardinal, Mat. Res. Bull. **48**, 1637 (2013).

9. I. Belharouak, F. Weill, C. Parent, G. Le Flem, and B. Moine, J. Non-Cryst. Solids **293–295**, 649 (2001).
10. E. Borsella, E. Cattaruzza, G. De Marchi, F. Gonella, G. Mattei, P. Mazzoldi, A. Quaranta, G. Battaglin, and R. Polloni, J. Non-Cryst. Solids **245**, 122 (1999).
11. M. Treguer, F. Rocco, G. Lelong, A. Le Nestour, T. Cardinal, A. Maali, and B. Lounis, Solid State Sciences **7**, 812 (2005).
12. W. T. Carnall, P. R. Fields, and K. Rajnak, J. Chem. Phys. **49**, 4450 (1968).
13. Г. Е. Малашкевич, А. Г. Маханек, А. В. Семченко, В. Е. Гайшун, И. М. Мельниченко, Е. Н. Подденежный, ФТТ **41**, 229 (1999).
14. M. A. Garcia, M. Garcia-Heras, E. Cano, J. M. Bastidas, M. A. Villegas, E. Montero, J. Llopis, C. Sada, G. De Marchi, G. Battaglin, and P. Mazzoldi, J. Appl. Phys. **96**, 3737 (2004).
15. В. И. Арбузов, Н. С. Ковалева, ФХС **20**, 492 (1994).
16. Н. Н. Ермоленко, в сб. *Стекло, ситаллы и силикатные материалы*, Вышэйшая школа, Мн. (1976), вып. 5, с. 3.
17. L. Skuja, J. Non-Cryst. Solids **239**, 16 (1998).