

УДК 538.958

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И КИНЕТИКА ЗАТУХАНИЯ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ИОНОВ Sm^{3+} И Sm^{2+} В АЛЮМОБОРОСИЛИКАТНЫХ СТЕКЛАХ

© 2019 г. Е. В. Мальчукова^{1, *, **}, Б. Буазо², И. Н. Трапезникова¹, Е. И. Теруков¹

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе
Российской академии наук, Санкт-Петербург, Россия

²Laboratoire des Solides Irradies, École Polytechnique, Cedex, France

*E-mail: e.malchukova@mail.ioffe.ru

**E-mail: evguenia.malchukova@polytechnique.edu

Поступила в редакцию 03.09.2018 г.

После доработки 10.09.2018 г.

Принята к публикации 22.10.2018 г.

Многокомпонентные боросиликатные стекла, содержащие 0.5–5 вес. % оксида самария (Sm_2O_3), были синтезированы методом высокотемпературной плавки на воздухе. Образцы были подвергнуты облучению ускоренными электронами (ускоритель Ван де Грааффа 2.5 МэВ). Проведены анализ кинетики затухания излучения ионов Sm^{3+} и Sm^{2+} и оценка времен жизни возбужденных состояний этих ионов в зависимости от концентрации Sm_2O_3 . Обнаружено, что кинетика затухания хорошо аппроксимируется биэкспоненциальной функцией даже для малых концентраций самария. Результаты соотносятся с присутствием различных структурных окружений для ионов Sm^{3+} и Sm^{2+} .

DOI: 10.1134/S0367676519030153

ВВЕДЕНИЕ

Люминесцентные стекла крайне интересные материалы как с точки зрения фундаментальных исследований, так и технических приложений. Они уже широко используются в качестве активных сред для лазеров и усилителей, особенно в инфракрасной области электромагнитного спектра. При этом активаторы, благодаря которым стекла приобретают люминесцентные свойства, могут выступать в роли индикаторов изменений структуры стекла, поскольку их люминесцентные свойства меняются вследствие изменений в их локальном окружении.

Следует отметить, что очень часто проводимые структурные исследования легированных стекол основываются преимущественно на результатах изучения и анализа стационарного люминесцентного излучения. Однако известно, что измерение времени затухания люминесценции легирующих ионов обеспечивает прямой доступ к структурным модификациям стекла, вызванным присутствием этих ионов [1]. Изучение затухания люминесценции со временем может привести к пониманию как природы самой люминесценции, так и структуры люминесцирующей матрицы. Так, например, из анализа кинетики затухания люминесценции и времени жизни люминесценции воз-

можно получение информации о механизмах миграции энергии в излучающей матрице или о топологии структурных единиц, ее образующих.

Интерес к оптическим свойствам стекол с примесями редкоземельных (РЗ) ионов в значительной мере определяется возможностью практических применений этих материалов. Интенсивная люминесценция ионов $\text{Sm}^{3+}/\text{Sm}^{2+}$ в оранжево-красной области обуславливает использование матриц на их основе для волоконно-оптических устройств связи, преобразователей солнечной энергии, белых светодиодов (w-LED) и дозиметров ионизирующего излучения [2, 3]. Оба состояния самария зачастую присутствуют в исследуемых матрицах. Трехвалентные ионы Sm^{3+} могут быть преобразованы в их двухвалентную форму (Sm^{2+}) либо при определенных условиях синтеза [4, 5], либо при помещении в подходящую матрицу [6], либо при воздействии излучения высоких энергий: фемтосекундного лазера [7, 8], рентгеновского излучения и γ -облучения [9–11]. Поэтому степень превращения $\text{Sm}^{3+} \rightarrow \text{Sm}^{2+}$ может быть использована в качестве меры дозы ионизирующего излучения. Зарядовое преобразование может быть обнаружено оптически, так как интенсивные полосы излучения трехвалент-

ных и двухвалентных форм ионов самария легко различимы.

Таким образом, цель работы — изучить влияние внедрения различных концентраций оксида самария на люминесценцию алюмоборосиликатного стекла. Результаты анализа кинетики затухания люминесценции ионов Sm^{3+} и Sm^{2+} до и после β -облучения также представлены в настоящей статье.

МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЯ И ОБРАЗЦЫ

Протокол синтеза используемого в качестве матрицы алюмоборосиликатного стекла, а также техника β -облучения подробно описаны в [12, 13]. В настоящей работе исследовали алюмоборосиликатные стекла, номинальной композиции $59.13\text{SiO}_2-18.24\text{B}_2\text{O}_3-6.38\text{Al}_2\text{O}_3-12.82\text{Na}_2\text{O}-3.5\text{ZrO}_2$ (вес. %), легированные 0.5–5.0 вес. % оксида самария (Sm_2O_3) (что эквивалентно примерно 10^{19} – 10^{20} см^{-3}), необлученные и облученные с дозой 10^9 Гр. Воздействие ионизирующей радиации осуществлялось при помощи ускорителя электронов Ван де Граафа (энергия до 2.5 МэВ и максимальным током на образце 200 мкА). Используемая конфигурация позволяет получать различные кумулятивные дозы облучения от 10^5 до 10^9 Гр за время от нескольких минут до нескольких дней. Каждый образец был отполирован на ручном шлифовальном круге с абразивом из карбида кремния, имеющим средний размер зерна 10 мкм (1000 зернистости), чтобы достичь средней толщины 0.55 ± 0.05 мм. Спектры оптического пропускания/поглощения измеряли спектрофотометром Varian Cary 50 с шагом 1 нм в диапазоне от 200 до 1500 нм.

Для измерения спектров люминесценции и кинетики затухания люминесценции использовалась установка с импульсным возбуждением INDI Nd:YAG лазера (Spectra Physics). Проходящее через образец лазерное излучение анализировали с помощью спектрометра ANDOR SHAMROCK ($F = 303$ мм, решетка 1500 штрих \cdot мм^{-1} , разрешение 0.1 нм), скомбинированного с CCD-камерой ANDOR Istar Intensified. Для возбуждения использована вторая гармоника Nd:YAG-лазера (532 нм). Энергия лазерного импульса при его длительности в 8 нс и частоте 10 Гц — 60, 100 и 200 мДж. Ионы самария характеризируются достаточно долгими временами затухания в миллисекундном (мс) диапазоне, поэтому для регистрации кинетики затухания использовалась задержка лазерного импульса в 1 мс и ширина ворот (*gate width*) 9 мс, что позволяло наблюдать эволюцию самариевой люминесценции со временем.

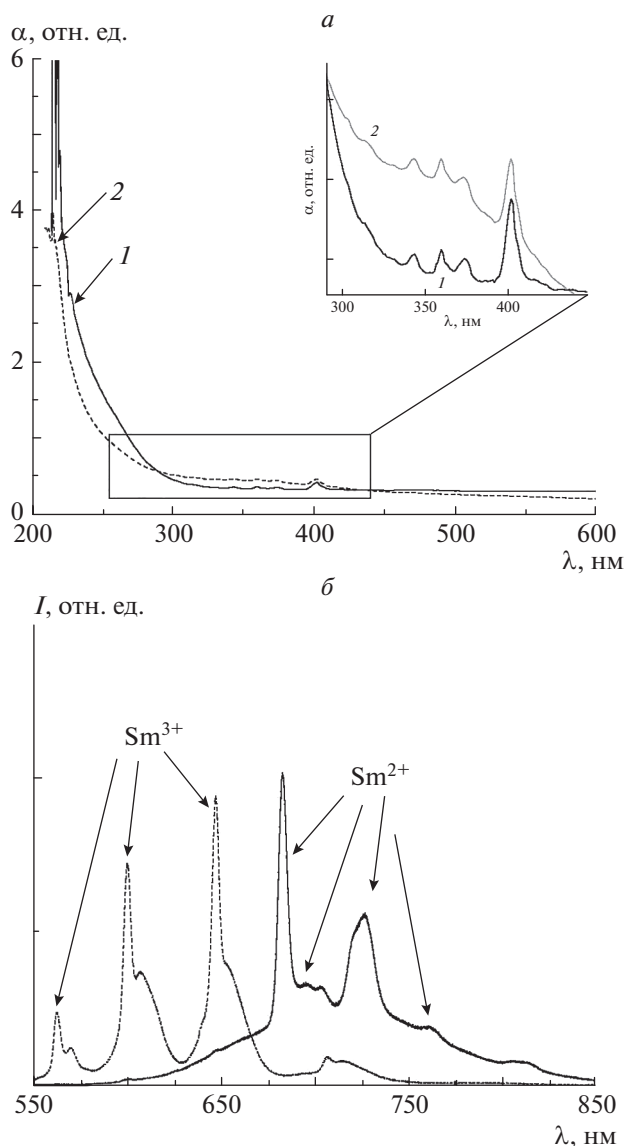


Рис. 1. *a* — спектры поглощения необлученного (1) и облученного (2) алюмоборосиликатного стекла, легированного 5 вес. % Sm_2O_3 ; *б* — спектры люминесценции необлученного и облученного алюмоборосиликатного стекла, легированного 3 вес. % Sm_2O_3 ; $\lambda_{\text{ex}} = 532$ Nd:YAG-лазер.

РЕЗУЛЬТАТЫ

На рис. 1*a* представлены спектры поглощения необлученного и облученного Sm^{3+} -легированного алюмоборосиликатного стекла. Явных отличий между спектрами не наблюдается (см. вставку к рис. 1*a*): за появление полос в области 300–500 нм ответственны $f-f$ -переходы в ионе Sm^{3+} .

В то же время люминесцентные свойства ионов Sm^{2+} (узкие линии излучения в красной области спектра, соответствующие переходам

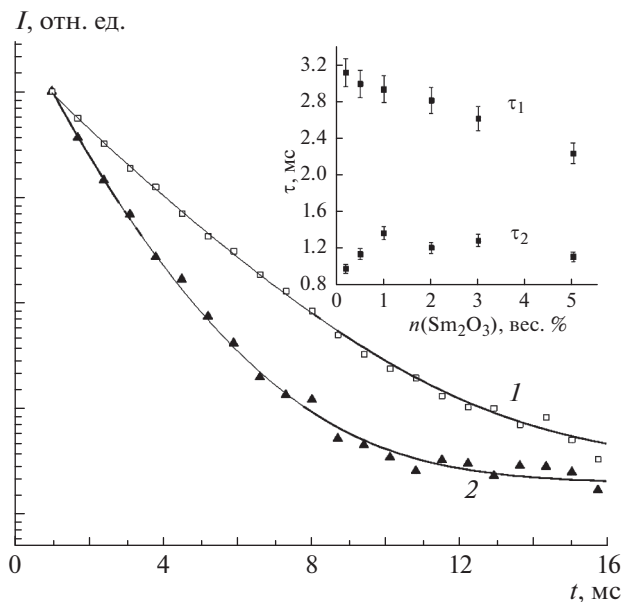


Рис. 2. Затухание люминесценции ионов Sm^{3+} для необлученного алюмоборосиликатного стекла, легированного различными концентрациями Sm_2O_3 (пик 600 нм ${}^4\text{G}_{5/2} - {}^6\text{H}_{7/2}$, $\lambda_{\text{ex}} = 532$ Nd:YAG-лазер): 1 – 0.2 вес. %, 2 – 5 вес. %; на вставке – зависимость времени затухания люминесценции Sm^{3+} ионов от концентрации Sm_2O_3 .

${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_{0,1,2,3,4}$ в ионе Sm^{2+}) отличны от свойств, присущих ионам Sm^{3+} (интенсивные, относительно широкие полосы излучения в области 550–700 нм, приписываемые переходам ${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{5/2, 7/2, 9/2, 11/2}$ в ионе Sm^{3+}). Таким образом, с помощью оптической спектроскопии можно легко различить эти два состояния самария, если оба они представлены в изучаемой матрице.

Спектр люминесценции необлученного стекла с ионами самария, как видно из рис. 1б, представлен полосами излучения при 560, 600, 660 и 710 нм, соответствующими ${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_J$ ($J = 5/2, 7/2, 9/2, 11/2$) $f-f$ -переходам в ионе Sm^{3+} , [14, 15]. Следует отметить, что интенсивность люминесценции стекла, легированного Sm, понижается с увеличением концентрации самария начиная с уровня легирования 0.5 вес. % [16].

Другая ситуация наблюдается в облученном стекле: два зарядовых состояния самария – “3+” и “2+” детектируются в спектрах люминесценции облученного алюмоборосиликатного стекла (рис. 1б). Таким образом, воздействие β -облучения стимулирует протекание восстановительной реакции $\text{Sm}^{3+} \rightarrow \text{Sm}^{2+}$.

Ионы самария характеризуются достаточно долгими временами затухания в миллисекундном (мс) диапазоне. На рис. 2 представлено затухание

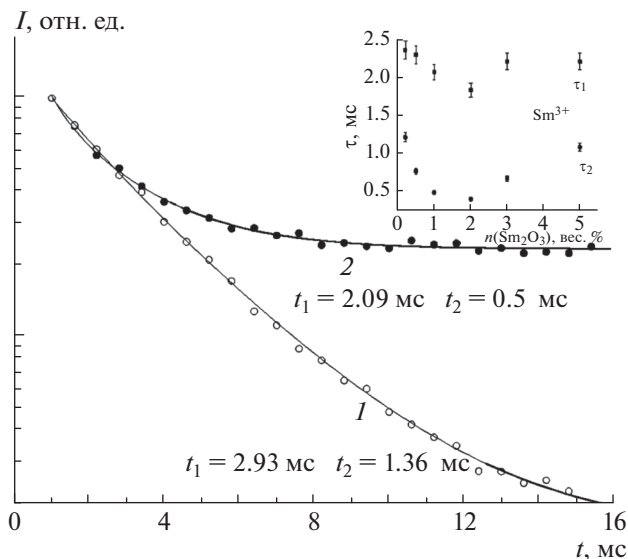


Рис. 3. Затухание люминесценции ионов Sm^{3+} для необлученного (1) и облученного (2) алюмоборосиликатного стекла, легированного 1 вес. % Sm_2O_3 (пик 600 нм ${}^4\text{G}_{5/2} - {}^6\text{H}_{7/2}$, $\lambda_{\text{ex}} = 532$ Nd:YAG-лазер); на вставке – зависимость времени затухания люминесценции Sm^{3+} ионов от концентрации Sm_2O_3 .

излучения ионов Sm^{3+} в необлученном алюмоборосиликатном стекле с разными концентрациями Sm_2O_3 . Как было обнаружено, кривые затухания проявляют неэкспоненциальный характер даже для самой низкой в исследованном ряду концентрации самария – 0.2 вес. %. В то же время кривая хорошо описывается двумя экспонентами (биэкспоненциальная аппроксимация), что обычно связывается с присутствием в люминесцирующей матрице двух типов излучающих центров, характеризующихся различными временами жизни в возбужденном состоянии. Неэкспоненциальное поведение кинетики затухания люминесценции ионов Sm^{3+} в необлученном алюмоборосиликатном стекле сохраняется во всем исследованном диапазоне концентраций Sm_2O_3 . С увеличением концентрации трехзарядных ионов самария времена затухания люминесценции проявляют разную зависимость: время жизни одного центра Sm^{3+} (1) убывает с ростом концентрации, другого Sm^{3+} (2) – достигает насыщения, начиная с концентрации самария 1 вес. % (рис. 2, вставка).

Была также проведена оценка времен жизни возбужденных состояний ионов Sm^{3+} и Sm^{2+} (${}^4\text{G}_{5/2}$ и ${}^5\text{D}_0$ соответственно) в облученных (10^9 Гр) алюмоборосиликатных стеклах (рис. 3 и 4). Кривые затухания люминесценции ионов Sm^{3+} также хорошо аппроксимируются биэкспоненциальной зависимостью (рис. 3), однако время затухания, а

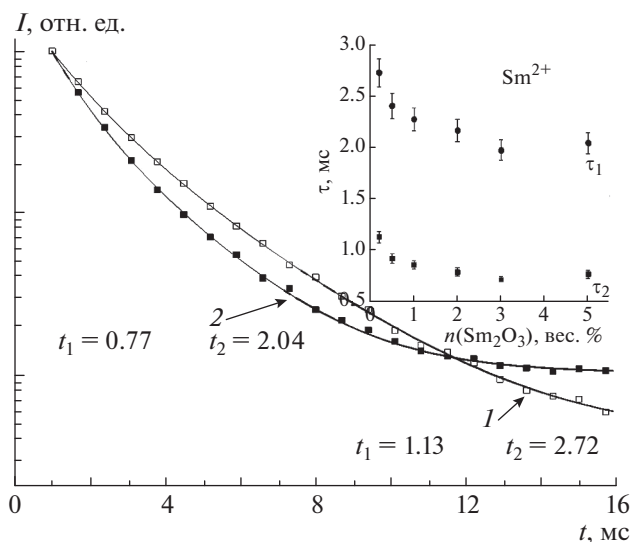


Рис. 4. Затухание люминесценции ионов Sm^{2+} для облученного алюмоборосиликатного стекла, легированного различными концентрациями Sm_2O_3 (пик 684 нм $^5\text{D}_0-^7\text{F}_0$, $\lambda_{\text{ex}} = 532$ Nd:YAG-лазер): 1 – 0.2 вес. %, 2 – 5 вес. %; на вставке – зависимость времени затухания люминесценции Sm^{2+} ионов от концентрации Sm_2O_3 .

также зависимость от концентрации по сравнению с необлученными образцами различны (вставка к рис. 3). Следует отметить, время жизни возбужденного состояния $^4\text{G}_{5/2}$ и для ионов Sm^{3+} (1), и для ионов Sm^{2+} (2) имеет несколько меньшие значения после воздействия радиации для всех исследуемых концентраций Sm_2O_3 по сравнению с найденными значениями в необлученном стекле. Однако концентрационная зависимость имеет вид параболы с выраженным минимумом в области 2 вес. %. Обнаружено, что наблюдаемое поведение коррелирует с зависимостью соотношения ионов самария $\text{Sm}^{2+}/\text{Sm}^{3+}$ ($\eta_{\text{Sm}^{2+}}$), образованных под действием высокой дозы β -облучения в алюмоборосиликатном стекле [13].

Затухание люминесценции восстановленных радиацией ионов Sm^{2+} также происходит по биэкспоненциальному закону: экспериментальные значения времен жизни 2.0–2.7 мс и ~ 1 мс соответственно (рис. 4 и вставка к нему).

ОБСУЖДЕНИЕ

Хорошо известно, что ионы Sm^{2+} и Sm^{3+} могут одновременно находиться в структуре стеклянной матрицы. Как уже указывалось, для получения восстановленного состояния Sm^{2+} необходимо либо использование восстанавливающей атмосферы, либо воздействие лазерного или ионизирующего излучения. Согласно спектру люминесценции (рис. 1б), в необлученном стекле ион самария находится только в одном зарядовом состоянии –

Sm^{3+} . На это же указывает и анализ спектра поглощения, представленный только $f-f$ -переходами в ионе Sm^{3+} (рис. 1а и вставка к нему). Таким образом, можно заключить, что исследуемая матрица алюмоборосиликатного стекла является устойчивой к восстановительному процессу ионов Sm^{3+} , и высокотемпературная плавка на воздухе (1500°C) не оказывает влияния на зарядовое состояние самария.

Как уже указывалось в предыдущем разделе, кинетика затухания люминесценции для исследованных образцов аппроксимируется биэкспоненциальной функцией. Существование двух различных положений/локальных окружений для ионов Sm, характеризующихся различными временами жизни, могло бы обусловить такое поведение затухания излучения. Действительно, поскольку каждое положение внедренного иона характеризуется разными энергиями и профилем полос возбуждения/излучения, и, соответственно, разными временами жизни, интенсивность люминесценции убывает не по экспоненциальному закону: кривая затухания может быть представлена суммой экспонент. Рисунок 2 отображает кинетику затухания и аппроксимацию, проведенную для стекла, легированного 0.2 и 5 Sm (в вес. %), что приблизительно эквивалентно концентрациям $3 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ и $7 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ соответственно. Из рисунка следует, что даже для небольших концентраций ионов Sm^{3+} (а в необлученном образце, согласно оптическим спектрам, присутствуют только трехзарядные ионы самария) исследуемые стекла

не проявляют моноэкспоненциального затухания, как это было найдено для некоторых стеклянных матриц [17, 18]. Кроме того, как было указано, для такой концентрации неактуальны также процессы миграции или переноса энергии, поскольку тушение люминесценции начинается с уровня легирования 0.5 вес. %. Описать данные затухания люминесценции и для больших концентраций Sm_2O_3 представляется возможным лишь с помощью биэкспоненциальной функции, как показано на рис. 2 (кривая 2). Принимая во внимание тот факт, что РЗ-ионы в боросиликатных стеклах распределяются по двум окружениям: боратному и силикатному [1, 19], мы заключаем, что в алюмоборосиликатном стекле ионы Sm^{3+} распределены, как минимум, по двум положениям: время жизни одного убывает с ростом концентрации, другого — достигает насыщения, начиная с концентрации самария 1 вес. % (рис. 2, вставка). Концентрационная зависимость времени затухания, по-видимому, обусловлена переносом энергии с ионов Sm^{3+} (1) на Sm^{3+} (2) и тушением вследствие этого самариевой люминесценции, хотя вероятна и другая ситуация, когда концентрационное тушение происходит между двумя ионами Sm^{3+} (1), а излучение ионов Sm^{3+} (2) выходит на насыщение при концентрациях более 1 вес. %.

Кинетика затухания люминесценции как ионов Sm^{3+} , так и восстановленных ионов Sm^{2+} в облученных алюмоборосиликатных стеклах также хорошо описывается с помощью биэкспоненциального закона (рис. 3 и 4). Сложная нелинейная эволюция времени затухания люминесценции ионов Sm^{3+} с концентрацией (рис. 3, вставка), очевидно, обусловлена влиянием не только двух положений трехзарядных ионов самария, но также и неэквивалентностью их способности к восстановлению [20]. Действительно, нами были предприняты попытки оценить относительное количество восстановленных ионов самария $\text{Sm}^{2+}/\text{Sm}^{3+}$ ($\eta_{\text{Sm}^{2+}}$), образованных под действием высокой дозы β -облучения в алюмоборосиликатном стекле в зависимости от концентрации Sm_2O_3 [13]. Анализ показал, что далеко не из всех положений ионы Sm^{3+} могут восстанавливаться в исследуемой матрице. Более того, существуют такие локальные окружения для ионов Sm^{3+} , которые вообще не участвуют в процессе восстановления. Кроме того, многообразные радиационные дефекты, как указывается в [20], также оказываются вовлеченными в процесс тушения люминесценции.

Как следует из рис. 4, для ионов Sm^{2+} также возможно существование двух локальных окружений в алюмоборосиликатном стекле, время жизни воз-

бужденного состояния которых имеет тенденцию уменьшаться с увеличением изначальной концентрации Sm_2O_3 (рис. 4, вставка). Полученная эволюция может быть понята исходя из того, что, как указывается в [20], около 15% ионов Sm^{2+} , находящихся в одном из положений, необратимо релаксирует после облучения в Sm^{3+} или в другое положение иона Sm^{2+} ; ион Sm^{2+} , находящийся в другом положении, вообще не принимает участия в излучении.

Думается, что дополнительное исследование с помощью метода протяженной тонкой структуры рентгеновского поглощения (EXAFS) могло бы позволить получить информацию о координационных числах различных положений ионов Sm^{2+} и Sm^{3+} , а также об относительной пропорции между ними.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Спектры люминесценции и кинетики затухания люминесценции алюмоборосиликатных стекол с различными концентрациями Sm_2O_3 были измерены до и после β -облучения. После воздействия облучения два зарядовых состояния самария Sm^{3+} и Sm^{2+} обнаружены в исследуемых стеклах. Показано, что кинетика затухания люминесценции как для ионов Sm^{3+} , так и Sm^{2+} хорошо аппроксимируется биэкспоненциальной функцией во всем диапазоне исследуемых концентраций оксида самария. Наблюдаемый характер затухания и эволюция времени затухания соотносятся, во-первых, с присутствием в алюмоборосиликатной матрице двух окружений ионов Sm^{3+} , для которых процесс восстановления происходит с различной эффективностью; во-вторых, с неравнозначностью (с позиций участия в излучении) локальных окружений ионов Sm^{2+} .

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Herrmann A., Ehrt D. // Non-Cryst. Solids. 2008. V. 354. P. 916.
2. Deopa N., Rao A.S., Choudhary A. et al. // Mater. Res. Bull. 2018. V. 100. P. 206.
3. Othman H.A., Elkholy H.S., Hager I.Z. // Mater. Res. Bull. 2017. V. 89. P. 210.
4. Deopa N., Rao A.S., Choudhary A. et al. // Mater. Res. Bull. 2018. V. 100. P. 206.
5. Othman H.A., Elkholy H.S., Hager I.Z. // Mater. Res. Bull. 2017. V. 89. P. 210.
6. Li L., Wang W., Pan Yu. et al. // J. Alloys Compoun. 2017. V. 723. P. 527.
7. Lakshminarayana G., Buddhudu S. // Physica B. 2006. V. 373. P. 100.

8. *You H., Hayakawa T., Nogami M.* // *J. Non-Cryst. Solids*. 2006. V. 352. P. 2778.
9. *Nogami M., Suzuki K.* // *Adv. Mater.* 2003. V. 14. P. 923.
10. *Qui J., Hirao K.* // *J. Mater. Sci. Lett.* 2001. V. 20. P. 691.
11. *Nogami M., Abe Y.* // *J. Appl. Phys.* 1996. V. 80. P. 409.
12. *Malchukova E., Boizot B., Ghaleb D. et al.* // *J. Non-Cryst. Solids*. 2006. V. 352. P. 297.
13. *Malchukova E., Boizot B., Petite G. et al.* // *J. Non-Cryst. Solids*. 2007. V. 353. P. 2397.
14. *Jayasankar C.K., Babu P.* // *J. Alloys Compd.* 2000. V. 307. P. 82.
15. *Suhasini T., Kumar J.S., Sasikal T. et al.* // *Opt. Mater.* 2009. V. 31. P. 1167.
16. *Malchukova E., Boizot B., Petite G. et al.* // *Nucl. Inst. Meth. Phys. Res. A*. 2004. V. 537. P. 411.
17. *Swapna K., Mahamuda Sk., Srinivasa Rao A. et al.* // *J. Lumin.* 2014. V. 146. P. 288.
18. *Padlyak B.V., Kindrat I.I., Lisiecki R. et al.* // *Adv. Mater. Lett.* 2017. V. 8. P. 723.
19. *Li H., Li L., Strachan D.-M. et al.* // *J. Non-Cryst. Solids*. 2004. V. 349. P. 127.
20. *Ollier N., Boizot B., L'henoret P. et al.* // *J. Appl. Phys.* 2009. V. 105. P. 113515.