

УДК 538.958

О МНОГООБРАЗИИ ЛОКАЛЬНЫХ ОКРУЖЕНИЙ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ИОНОВ В АЛЮМОБОРОСИЛИКАТНЫХ СТЕКЛАХ

© 2020 г. Е. В. Мальчукова^{1, *}, Б. Буазо², Е. И. Теруков^{1, 3}

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

²Политехническая школа, Лаборатория облучения твердого тела, Палезо, Франция

³Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования “Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет “ЛЭТИ” имени В.И. Ульянова (Ленина)”, Санкт-Петербург, Россия

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

Поступила в редакцию 14.02.2020 г.

После доработки 16.03.2020 г.

Принята к публикации 27.03.2020 г.

Спектры люминесценции, возбуждения люминесценции и кинетика затухания люминесценции были проанализированы для алюмоборосиликатных стекол с разным содержанием оксидов редкоземельных элементов (Sm, Eu и Ce). Обнаружено, что измеренные спектры проявляют зависимость от момента ее регистрации и режима ее возбуждения, от длины волны возбуждающего света и концентрации редкоземельного иона-активатора. Вариации спектров связываются с различием в ближайшем окружении редкоземельного активатора.

DOI: 10.31857/S0367676520070182

ВВЕДЕНИЕ

Исследование оксидных стекол, легированных редкоземельными (РЗ) ионами, вызывает большой практический интерес во многих областях науки и техники: волоконная оптика и телекоммуникации (материалы для стекловолокна и оптических усилителей) [1], оптическая электроника (удаленные химические датчики и белые светодиоды (W-LED)) [2, 3], медицина (активные среды твердотельных лазеров и детекторы ионизирующих излучений) [4–6], а также в атомной энергетике (модельные матрицы для иммобилизации отходов ядерного топлива) [7]. РЗ ионы, характеризующиеся частично заполненными d и f оболочками, преимущественно внедряются в структуру стекла в трехзарядном состоянии. Однако некоторые РЗ ионы могут также находиться в двухзарядном состоянии в стеклянной матрице. Известно, что спектроскопические характеристики РЗ ионов определяются их локальным окружением и распределением в матрице. Понимание взаимосвязи между структурой базовой матрицы и свойствами РЗ ионов-активаторов необходимо при разработке и получении материалов для разнообразных оптических применений [8].

РЗ ионы используются в качестве ионов-активаторов, в основном, по двум причинам: во-первых, их определенные и узкие энергетические уровни могут выступать в качестве структурных зондов для определения ближайшего окружения РЗ ионов-активаторов. Во-вторых, модификации в структуре энергетических уровней РЗ ионов, вызываемые стеклянным окружением, могут привести к интересным техническим применениям. Существование более чем одного положения РЗ иона-активатора, обнаруженное методами флуоресцентного сужения спектральных линий (fluorescence line narrowing – FLN) и фотолюминесценции с временным разрешением (time resolved photoluminescence) обсуждалось в литературе более 15 лет назад [9–11]. Следует отметить, что оптическое возбуждение является наиболее удобным для выявления неэквивалентности активаторных центров, поскольку свет, практически не затрагивая матрицу, взаимодействует с ионами активатора, что облегчает селектирование центров по тому или ионному параметру [12].

Таким образом, цель данной работы заключалась в анализе спектров люминесценции, возбуждения люминесценции, кинетики затухания свечения в зависимости от длины волны возбуждающего света, условий эксперимента, концентрации РЗ ионов-активаторов и дозы облучения.

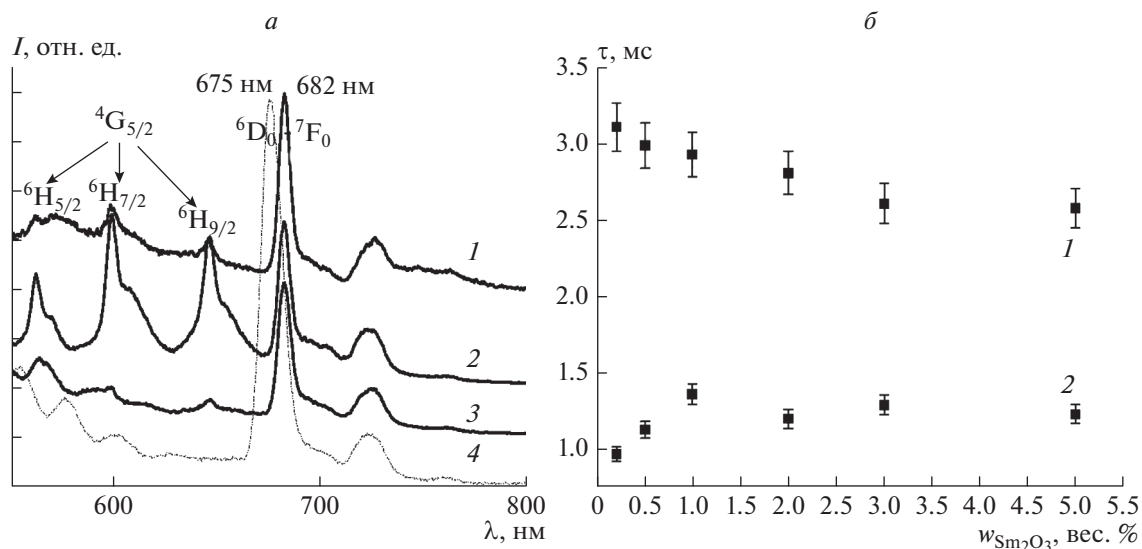


Рис. 1. Спектры люминесценции облученного АБС стекла с 3 вес. % Sm_2O_3 для различных длин волн возбуждения (а): 1 – 337, 2 – 400, 3 – 440, 4 – 450 нм; эволюция времени жизни ${}^4\text{G}_{5/2}$ возбужденного состояния иона Sm^{3+} с концентрацией Sm_2O_3 в необлученном АБС стекле (б).

МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЯ И ОБРАЗЦЫ

Легированные РЗ ионами алюмоборосиликатные (АБС) стекла были приготовлены путем добавления к основной композиции стекла 59.77% SiO_2 , 4.00% Al_2O_3 , 22.41% B_2O_3 , 12.12% Na_2O , 1.7% ZrO_2 (указаны вес. %) от 0.5 до 5 вес. % оксидов РЗ элементов (Sm_2O_3 , Eu_2O_3 и CeO_2). Смесь оксидных порошков помещалась в Pt тигель и нагревалась при 750°C в течение 10 ч. Затем в течение 1 ч проходило плавление при 1500°C с последующей закалкой на воздухе. После чего полученные образцы отжигались при 500°C в течение нескольких часов для устранения механического напряжения. Для подтверждения аморфной структуры образцы анализировались с помощью порошкового дифрактометра. Затем, все образцы подвергались облучению электронами (2.5 МэВ, 10 мкА), обеспечиваемыми ускорителем Van de Graaff (интегрируемая доза облучения 10^9 Гр). Спектры возбуждения и излучения РЗ-легированных АБС стекол измерялись при комнатной температуре с использованием монохроматического света ксеноновой лампы спектрофотометра Hitachi-2500 в диапазоне 200–600 и 300–750 нм, соответственно. Для измерения спектров люминесценции и затухания люминесценции также использовалась установка с импульсным возбуждением INDI Nd:YAG лазера (Spectra Physics). Проходящее через образец лазерное излучение анализировалось с помощью ANDOR TRIAX спектрометра (решетка 150 штрих/мм), скомбинированного с ANDOR Istar Intensified CCD камерой.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Сравнение спектров люминесценции облученных АБС стекол с добавлением 3 вес. % Sm_2O_3 при различных длинах волн лампового возбуждения представлено на рис. 1а. Изменение положения и формы полос излучения как Sm^{3+} ионов, так и Sm^{2+} ионов проявляются в спектрах с изменением длины волны возбуждения. Полоса люминесценции, соответствующая переходу ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ в ионе Sm^{2+} , уширена и смещена в синюю область (от 682 к 675 нм) при переходе от возбуждения с 370, 400 и 440 нм к возбуждению с 450 нм. Из всех полос люминесценции Sm^{3+} , регистрируемых при 370, 400 и 440 нм, только самая интенсивная полоса, соответствующая переходу ${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{7/2}$ в ионе Sm^{3+} около 600 нм, отчетливо просматривается в спектре при переходе к возбуждению с 450 нм. Для остальных максимумов (${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{7/2}$ – 565 нм и ${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{9/2}$ – 650 нм) обнаруживается как изменение формы, структуры и ширины, так и позиции в спектре.

Ионы самария характеризуются достаточно долгими временами затухания в миллисекундном диапазоне. Как было обнаружено [13], затухание люминесценции носит неэкспоненциальный характер и хорошо описывается двумя экспонентами, 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 алю-

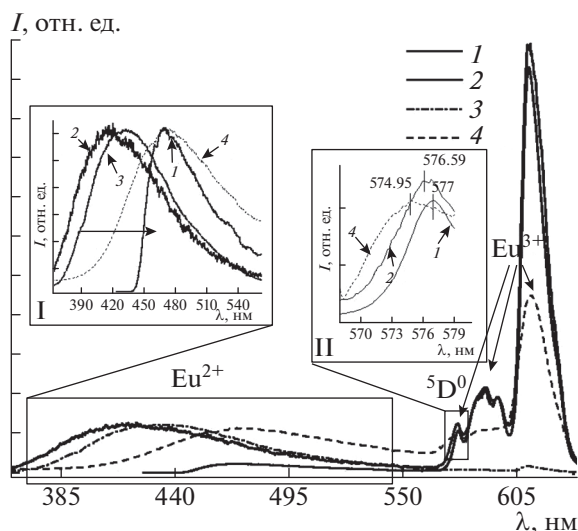


Рис. 2. Спектры люминесценции необлученного АБС стекла с 3 вес. % Eu_2O_3 при различных длинах волн возбуждения (1 – 393, 2 – 266, 3 – 350 нм), также показано излучение облученного стекла при возбуждении 266 нм (4); на вставке: сдвиг максимума излучения ионов Eu^{2+} – I (горизонтальная стрелка показывает направление увеличения λ) и ${}^5\text{D}_0$ Eu^{3+} – II с длиной волны возбуждения.

моборосиликатном 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 самариевого центра Sm^{3+} (1) убывает с ростом концентрации, другого Sm^{3+} (2) – достигает насыщения, начиная с концентрации самария 1 вес. % (рис. 1б).

На рис. 2 представлены спектры люминесценции необлученного АБС стекла, легированного 3 вес. % Eu_2O_3 , в зависимости от длины волны возбуждающего света. Из рисунка следует, что изменение длины волны возбуждения приводит к “красному” сдвигу максимума излучения ионов Eu^{2+} (см. вставку “I” к рис. 2). Также можно отметить смещение (~ 1 нм) полосы люминесценции сверхчувствительного перехода ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ в ионе Eu^{3+} с изменением длины волны возбуждающего света (см. вставку “II” к рис. 2): 576.4 нм – при возбуждении с 266 нм и 577.2 нм – при возбуждении 393 нм. Для облученного образца (10^9 Гр) смещение происходит в коротковолновую область, и величина сдвига достигает 2 нм (с 576.4 до 574.5 нм)

Измерение кривых затухания люминесценции ионов Eu^{2+} в АБС стеклах показало, что закон затухания сильно отличается от экспоненциального и не аппроксимируется в полулогарифмическом масштабе прямой линией (рис. 3). Видно,

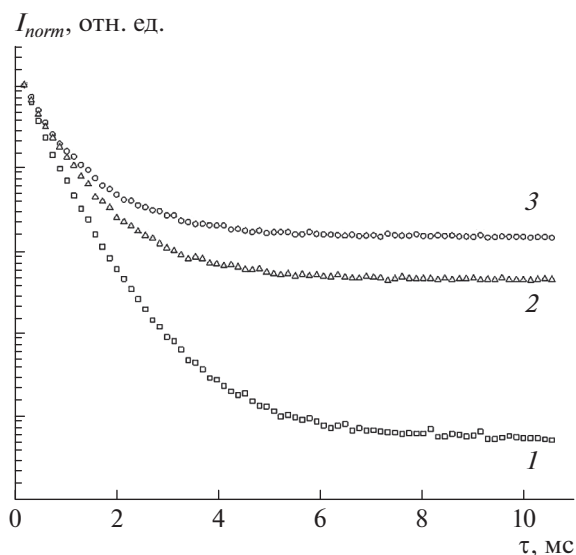


Рис. 3. Кривые затухания люминесценции Eu^{2+} при разных длинах волн регистрации люминесценции (1 – 380, 2 – 420, 3 – 500 нм).

что на дальних стадиях затухания длительность люминесценции в этом стекле превышает такую на начальных стадиях.

Для исследования излучения ионов Ce^{3+} в АБС стекле также было использовано селективное возбуждение. Во-первых, возбуждение излучения осуществлялось с $\lambda_{\text{возб}} = 295$ нм (рис. 4а). Максимум полосы излучения находится при 375–376 нм, ширина пика на половине высоты (FWHM) составляет 89 нм. Вместе с тем, возбуждение Ce^{3+} люминесценции с 355 нм (рис. 4а) приводит к появлению полосы излучения с максимумом при 424 нм и шириной пика около 100 нм. Таким образом, при изменении длины волны возбуждения наблюдается сдвиг полосы излучения в длинноволновую область с одновременным ее уширением; величина сдвига составляет ~ 48 нм.

Как видно, наблюдаемый “красный” сдвиг полос люминесценции наблюдается как при изменении длины волны, так и при увеличении концентрации CeO_2 (см. вставку к рис. 4а). Спектры возбуждения люминесценции Ce -легированного АБС стекла в зависимости от длины волны мониторинга представлены на рис. 4б. Можно также отметить значительное смещение (от 317 до 337 нм) максимумов полос возбуждения при переходе от мониторинга от 370 к 500 нм. При наблюдении люминесценции ионов Ce^{3+} было замечено влияние условий измерения на интенсивность, положение и форму полосы излучения. Так, изменение задержки лазерного сигнала при постоянной ширине щели регистрации излучения (ширина

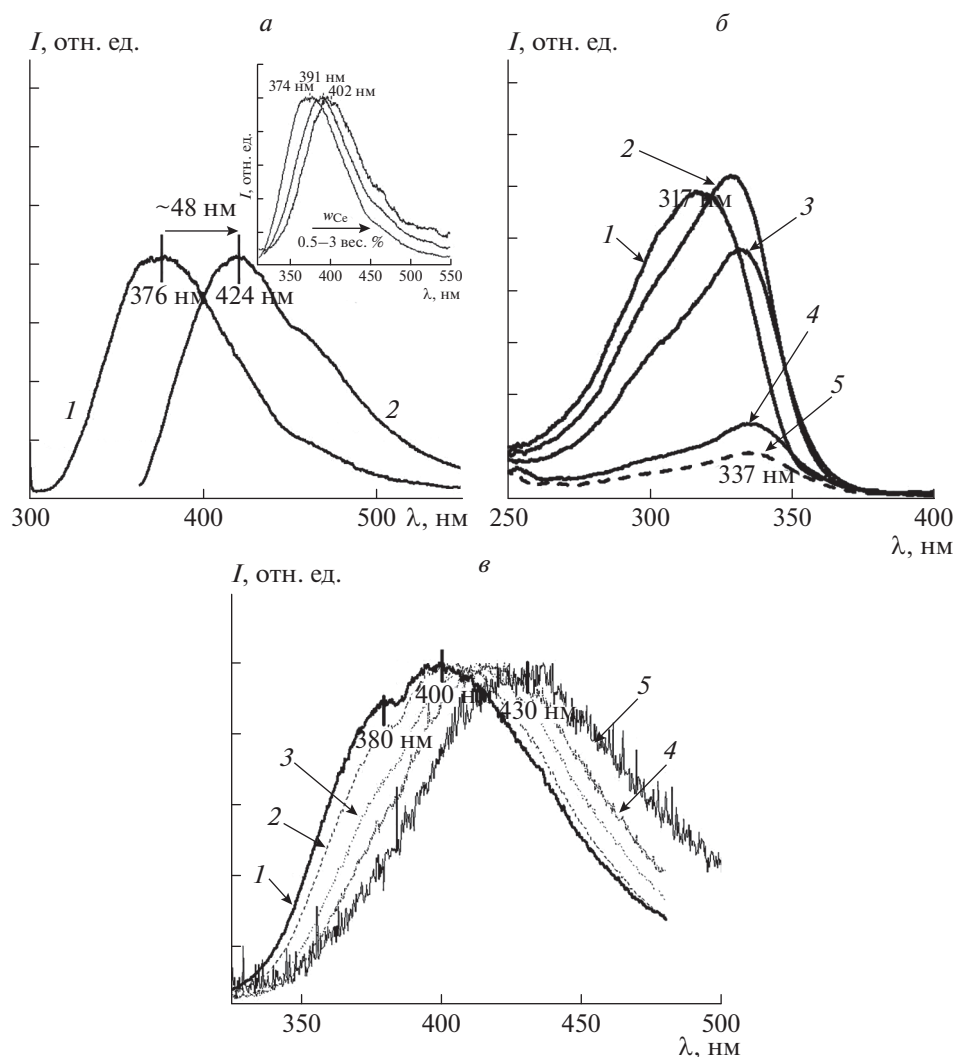


Рис. 4. Спектры излучения АБС стекла с 0,5 вес. % CeO_2 при возбуждении с $\lambda_{\text{возб}} = 295$ (1) и 355 нм (2), на вставке – эволюция люминесценции Ce^{3+} для различных концентраций CeO_2 , $\lambda_{\text{возб}} = 295$ нм (а); спектры возбуждения люминесценции АБС стекла с 0,5 вес. % CeO_2 в разных полосах излучения: $\lambda_{\text{em}} = 370$ (1), 400 (2), 420 (3), 480 (4), $\lambda_{\text{em}} = 500$ нм (5) (б); спектры люминесценции 0,5 вес. % Се-легированного АБС стекла при различной задержке лазерного возбуждения: 100 (1), 150 (2), 200 (3), 250 (4), 350 нс (5), лазер $\lambda_{\text{возб}} = 266$ нм (в).

шели) 50 мкс приводит к “красному” сдвигу максимума полосы люминесценции (рис. 4в).

ОБСУЖДЕНИЕ

Говоря о спектрах поглощения или люминесценции редкоземельных активаторов стекол, нужно учитывать, что речь идет о неких интегральных характеристиках активированного стекла, в структуру которого введено то или иное количество ионов активатора. Поскольку хорошо известно, что одним из признаков стекла является неупорядоченность его структуры, любая совокупность активаторных центров будет иметь свои спектры, которые будут меняться при переходе от одной

совокупности к другой [12]. Вариации окружения приводят к вариациям потенциала поля лигандов в местах расположения активаторных центров и вызывают их неэквивалентности, которая проявляется в неоднородном уширении полос спектров люминесценции, а также в неэкспоненциальности затухания люминесценции. Как следует из рис. 1, различные центры Sm^{3+} и Sm^{2+} действительно имеют различные спектры люминесценции. Так, например, структура и форма полос спектра люминесценции Sm^{3+} при ее возбуждении светом с длиной волны 400 нм выражена гораздо более отчетливо, чем при 337 и 440 нм (рис. 1). Более того, при изменении длины волны возбуждающего света наблюдается смещение максимумов

отдельных пиков люминесценции. Так, например, отчетливо проявляется пик при 600 нм, соответствующий ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{5/2}$ магнитному переходу в ионе Sm^{3+} , тогда как при 337 и 440 нм форма и структура полосы претерпевает изменения; а для 450 нм все максимумы люминесценции Sm^{3+} меняют и форму, и положение. Сказанное свидетельствует о различии штарковской структуры энергетических уровней у разных типов центров Sm^{3+} в исследуемом стекле: одни и те же подуровни термов лежат на разных расстояниях относительно основного уровня. “Синий” сдвиг около 7 нм и значительное уширение полосы люминесценции Sm^{2+} , также однозначно может быть приписано существованию не одного Sm^{2+} центра. Переход ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ является чувствительным к изменениям активированной структуры. Поскольку и для основного энергетического уровня 5D_0 , и для равновесного возбужденного состояния, соответствующего уровню 7F_0 , не характерно штарковское расщепление, наличие пиков при 675 и 682 нм указывает на присутствие в структуре АБС стекла двух оптических центров, образованных ионами Sm^{2+} . На существование двух различных положений Sm^{3+} в структуре алюмосиликатных стекол, обнаруженных методом флуоресцентного сужения линий, указывал еще М. Ногами [11], а исследование фото- и катодолуминесценции алюмосиликатных стекол, легированных Sm_2O_3 [12], убедительно продемонстрировало существование двух положений как для ионов Sm^{3+} , так и для ионов Sm^{2+} . Наши результаты также подтверждают наличие разных структурных позиций ионов самария в АБС стекле. Поскольку каждый тип активаторных центров характеризуется своими диаграммами энергетических уровней, своей структурой спектров поглощения и люминесценции, а также своими временами жизни активатора в возбужденном состоянии, исследование кинетики затухания люминесценции ионов Sm может дать дополнительную информацию об активаторных центрах. Действительно, затухание люминесценции ионов Sm^{3+} носит биэкспоненциальный характер, что соотносится с присутствием в люминесцирующей матрице двух типов излучающих центров, характеризующихся различными временами жизни в возбужденном состоянии (рис. 1б) [13]. 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 вероятно 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. %. Кроме того, в системе неэквивалентных центров существует корреляция между длиной волны све-

чения и временем жизни ионов в возбужденном состоянии. Наличие этой корреляции обусловлено тем, что квантовый выход отдельных типов центров, люминесцирующих в различных областях спектра, различен, т.е. суммарный квантовый выход зависит от λ . Это находит отражение в кинетике затухания люминесценции ионов Sm^{3+} , так и Sm^{2+} : появляется зависимость скорости затухания от длины волны регистрируемой люминесценции (рисунок не показан).

При изменении длины волны возбуждающего света выявляется интересная зависимость спектров люминесценции как для ионов Eu^{2+} , так и для Eu^{3+} . При увеличении длины волны возбуждающего света полосы люминесценции изменяются по форме и положению: смещаются монотонно в длинноволновую область (рис. 2, вставки I и II). Переход ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ считается чувствительным к изменениям, происходящим в структуре Eu^{3+} -активатора, поскольку и для основного энергетического уровня 5D_0 , и для равновесного возбужденного состояния 7F_0 , расщепление Штарка является невозможным. Таким образом, сдвиг максимума полосы излучения, соответствующей этому переходу, с длиной волны возбуждающего света (от 576.4 до 577.2 нм) указывает на присутствие в структуре АБС стекла двух оптических центров, образованных ионами Eu^{3+} . Неэквивалентность же локального окружения ионов Eu^{2+} обнаруживается при исследовании кинетики затухания свечения этих центров. Как видно из рис. 3 затухание люминесценции Eu^{2+} ионов носит не экспоненциальный характер. При этом нужно учесть тот факт, что интегральная интенсивность люминесценции в каждый момент времени складывается из люминесценции центров с неэквивалентной энергетической структурой. Это значит, что величина излучательных вероятностей у разных типов активаторных центров коррелирует с их энергетической структурой; следовательно, спектр люминесценции меняется в процессе затухания [12]. Так, при изменении длины волны регистрации люминесценции изменяются наклоны кривых затухания (рис. 3). Вариации спектров могут быть связаны только с различием в ближайшем окружении активатора.

Для Се-легированного АБС стекла, так же, как и в случае внедрения Eu-активаторных центров изменение длины волны возбуждающего света (295 и 355 нм) приводит к значительному “красному” сдвигу (48 нм) полосы люминесценции ионов Ce^{3+} (рис. 4а). Кроме того, к смещению максимума люминесценции ионов Ce^{3+} ведет увеличение концентрации CeO_2 и условий измерения (ширины щели и задержки лазерного излучения, используемого для возбуждения люминесценции). Так, изменение задержки лазерного сигнала при

постоянной ширине щели в 50 мкс приводит к “красному” сдвигу максимума полосы люминесценции, отождествляемое с возможностью детектирования не только одного Ce^{3+} -центра (рис. 4б). Известно, что ион церия может существовать не только в различных зарядовых состояниях, но и в различных структурных позициях в стекле [14–16]. Так, в [14] было проведено сравнение между аморфной и кристаллической матрицами на основе $\text{LaMgB}_5\text{O}_{10}:\text{Ce}^{3+}$. Для $4f \leftrightarrow 5d$ полосы в аморфной структуре был отмечен “красный” сдвиг, что отождествляется авторами с созданием мультиположений для Ce^{3+} иона в стеклообразном $\text{LaMgB}_5\text{O}_{10}:\text{Ce}^{3+}$. В зависимости от длины волны возбуждающего света, в спектре стекла композиции $(11.5 - x)\text{La}_2\text{O}_3\text{Ce}_2\text{O}_3\text{62.5B}_2\text{O}_3$ детектируются две отчетливые полосы излучения, расположенные в высокоэнергетической и низкоэнергетической области спектра (А – 370 нм, В – 430 нм), соответствующие двум Ce^{3+} центрам люминесценции. Эти два центра также проявляют различную зависимость от концентрации церия: при ее увеличении (до $x = 11.5$) в стекле обнаруживаются только центры типа В, что авторами [14] связывается с быстрым переносом энергии (ЕТ) с центра А на центр В. В [15] авторы обнаружили зависимость спектра люминесценции от длины волны возбуждающего света и приписали наблюдаемое явление наличию двух кристаллографических Ce^{3+} положений в структуре стекла. Кроме того, исследование концентрационной зависимости интенсивности люминесценции [15] подтвердило, что именно перенос энергии между двумя положениями иона Ce^{3+} в структуре стекла подавляет вклад в излучение одного из обнаруженных центров. Исследование, проведенное в [16], позволило авторам сделать заключение о том, что каждый центр ($\text{Ce}^{3+}(1)$ и $\text{Ce}^{3+}(2)$), имея свое собственное локальное окружение, обладает также собственным механизмом затухания люминесценции.

Таким образом, проведенные эксперименты и полученные результаты согласуются с утверждением о распределении РЗ ионов-активаторов в стекле по континууму положений, что обусловлено отсутствием периодичности и “дальнего порядка” в их структуре.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенный анализ спектров люминесценции, возбуждения люминесценции, а также кине-

тики затухания свечения РЗ ионов ($\text{PZ} = \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Ce}$) в алюмоборосиликатном стекле обнаружил, что различные РЗ-активаторные центры в АБС стекле характеризуется своей структурой спектров люминесценции и возбуждения люминесценции, а также своими временами жизни ионов активатора в возбужденном состоянии. Использование описанных селективных методов позволило выявить спектральную и кинетическую неэквивалентность активаторных центров РЗ ионов в АБС стекле.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kamrádek M., Kašík I., Peterka P. et al. // Proc. SPIE. 2018. V. 10683. Art. № 106832L.*
2. *Galleani G., Santagneli S.H., Messaddeq Y. et al. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2017. V. 19. № 32. P. 21612.*
3. *Caldino U., Bettinelli M., Ferrari M. et al. // Adv. Sci. Tech. 2014. V. 90. P. 174.*
4. *Juárez-Batalla J., Meza-Rocha A.N., Muñoz H.G. et al. // Opt. Mater. 2016. V. 58. P. 406.*
5. *Sundara Rao M., Gandhi Y., Sanyal B. et al. // J. Alloys Compounds. 2014. V. 616. P. 257.*
6. *Okada G., Morrell B., Koughia C. et al. // Appl. Phys. Lett. 2011. V. 99. № 12. Art № 121105.*
7. *Gin S., Jollivet P., Tribet M. et al. // Radiochim. Acta. 2017. V. 105. № 11. P. 927.*
8. *Linganna K., Ju S., Basavapoornima Ch. et al. // J. Asian Ceram. Soc. 2018. V. 6. № 1. P. 82.*
9. *Kliava J., Edelman I., Potseluyko A. et al. // J. Magn. Mater. 2004. V. 272–276. P. E1647.*
10. *Nogami M., Kawamura G., Park G.J. et al. // J. Lumin. 2005. V. 114. № 3–4. P. 178.*
11. *Ollier N., Boizot B., L'henoret P. et al. // J. Appl. Phys. 2009. V. 105. № 11. Art. № 113515.*
12. *Арбузов В.И. Основы практической спектроскопии оптических материалов. Уч. пособ. Санкт-Петербург: Университет ИТМО, 2015. 180 с.*
13. *Мальчукова Е.В., Буазо Б., Трапезникова И.Н., Теруков Е.И. // Изв. РАН Сер. физ. 2019. Т. 83. № 3. С. 334; Malchukova E.V., Boizot B., Trapeznikova I.N., Terukov E.I. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2019. V. 83. № 3. P. 277.*
14. *El Jouhari N., Parent C., Le Flem G. // J. Sol. St. Chem. 1996. V. 123. № 2. P. 398.*
15. *de Graaf D., Hintzen H.T., de With G. // J. Lumin. 2003. V. 104. № 1–2. P. 131.*
16. *Huang L., Wang X., Lin H., Liu X. // J. Alloys Compounds. 2001. V. 316. № 1–2. P. 256.*