

УДК 548.0:535.37

©1993

ОПТИЧЕСКИЕ ЦЕНТРЫ ОДНОВАЛЕНТНОЙ МЕДИ ВО ФТОРОЦИРКОНАТНЫХ СТЕКЛАХ

Г.Е.Малашкевич, А.Г.Базылев, М.А.Борик, П.А.Горбунов

Проведено спектрально-люминесцентное исследование стекол системы $ZrF_4 - AlF_3 - LaF_3 - BaF_2 - NaF$, допированных CuF_2 и синтезированных в восстановительных условиях. Показано, что при быстром охлаждении расплава преимущественно образуются изолированные кубические и тетрагонально-искаженные октаэдрические $Cu(I)$, а при медленном охлаждении возрастает доля димеров одновалентной меди и расположенных вблизи их Cu -содержащих микрокристаллов.

Интерес к исследованию материалов, активированных одновалентной медью, во многом поддерживается благодаря их эффективной люминесценции [1], возможности существенно варьировать спектрально-люминесцентные характеристики в зависимости от состава основы [2], а также способности этого активатора сенсibilизировать люминесценцию некоторых лантаноидов [3]. В опубликованной недавно обстоятельной работе [4] сообщается, что для бесщелочных и щелочных фтороцирконатных стекол наблюдается практически только голубая люминесценция $Cu(I)$, обусловленная интеркомбинационным переходом ${}^3E_g(d^9s^1) \rightarrow {}^1A_g(d^{10})$. Однако нам удалось обнаружить, что в близких по составу стеклах «спектроскопическое поведение» одновалентной меди гораздо разнообразнее. Результаты такого исследования и изложены в настоящей работе.

1. Материалы и методика эксперимента

В качестве объекта исследования были выбраны стекла следующего состава (мол. %): $55ZrF_4 \cdot 6LaF_3 \cdot LaF_3 \cdot 14BaF_2 \cdot 21NaF$. Их активация осуществлялась введением CuF_2 в количестве до 0.04 мас. % сверх 100%. Все используемые реактивы имели квалификацию не ниже «хч». Синтез проводился при $560^\circ C$ на воздухе в стеклографитовом тигле, который обеспечивал достаточно жесткие восстановительные условия.

Спектры поглощения регистрировались на спектрофотометре «Вебсман-5270» (обратная линейная дисперсия в ультрафиолетовой и видимой областях спектра $1/D \lesssim 1$ нм/мм). Спектры люминесценции и ее возбуждения снимались на спектрофлуориметре СДЛ-2 ($1/D \lesssim 0.8$ нм/мм), исправлялись с учетом спектральной чувствительности системы регистрации и распределения спектральной плотности возбуждающего излучения соответственно и представлялись в виде числа квантов люминесценции и возбуждения на единичный интервал длин волн. Кинетика люминесценции исследовалась с помощью спектрофлуорометра PRA-3000 ($1/D \sim 0.8$ нм/мм, минимальный период дискретизации 0.08 нс). Для уменьшения перепоглощения и гашения люминесценции

использовалось фронтальное возбуждение образцов, а их толщина обеспечивала оптическую плотность в рассматриваемой спектральной области не более 0.20.

2. Результаты

На рис. 1 приведены спектр поглощения неактивированного стекла и разностные спектры поглощения Cu -содержащего и неактивированного стекла. Видно, что фундаментальное поглощение стеклянной матрицы начинается при $\lambda \lesssim 230$ нм (кривая 1), а абсорбция активатора при 298 К представляется слабоинтенсивной и относительно узкой структурной полосой при 370 нм и интенсивной широкой структурной полосой, коротковолновая часть которой накладывается на длинноволновый край фундаментального поглощения (кривая 2). Интенсивность широкой коротковолновой полосы пропорциональна концентрации меди, относительная же интенсивность узкой длинноволновой полосы зависит главным образом от скорости охлаждения расплава, увеличиваясь при ее замедлении. При охлаждении стекла до 77 К длинноволновая полоса смещается в красную сторону спектра и разрешается на две структурные компоненты (кривая 3). Для некоторых опытных образцов компоненты дублета более узки и бесструктурны, а также различаются положением своих максимумов. В видимой области поглощения стекла практически отсутствует, за исключением коротковолнового «крыла» слабоинтенсивной полосы, обусловленной остаточной двухвалентной медью. Пиковый показатель поглощения этой полосы приходится на $\lambda \sim 850$ нм и для всех образцов не превышает 0.1 см^{-1} .

На рис. 2 приведены спектры люминесценции и ее возбуждения Cu -содержащего стекла. Как видно, люминесценция активатора при 298 К представлена рядом слабоструктурных полос, значительно отличающихся своими спектрами возбуждения. Это свидетельствует об образовании активатором различных типов оптических центров, которые можно идентифицировать следующим образом.

«Ультрафиолетовые» центры (УФЦ) с узкими полосами люминесценции и ее возбуждения при 370 и 267 нм соответственно (а, б кривая 1).

«Фиолетовые» центры (ФЦ) с узкой полосой люминесценции при 380 нм (кривая 2а), возбуждаемой в широкой полосе при 350 нм и в области короче 300 нм (б кривая 2).

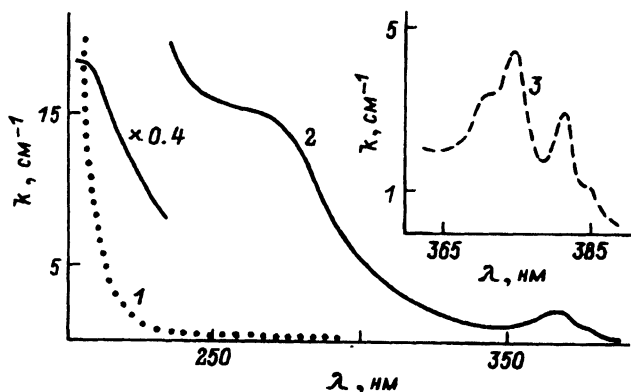


Рис. 1. Спектры поглощения неактивированного стекла (1) и разностные спектры поглощения стекла с 0.04 мас.% CuF_2 сверх 100% и неактивированного (2,3). $T = 298$ (1,2) и 77 К (3).

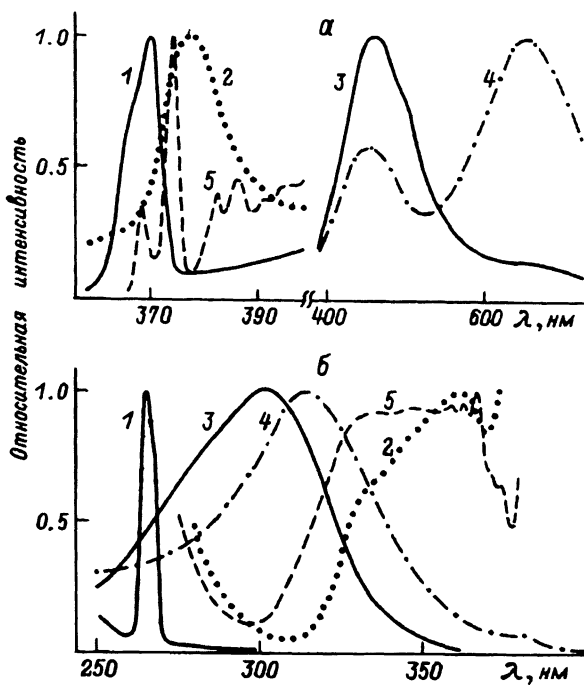


Рис. 2. Корректированные и нормированные спектры люминесценции (а) и ее возбуждения (б) Си-содержащего стекла.

λ_{exc} (нм): 266 (1а), 280 (3а), 340 (2а; 5а), 360 (4а);
 $\lambda_{\text{мон}}$ (нм): 368 (1б), 381 (2б), 383 (5б), 470 (3б), 610 (4б);
 $\Delta\lambda_{\text{exc}} = 3$ нм (1а-5а); $\Delta\lambda_{\text{мон}} = 0.65$ (5б), 3 нм (1б-4б);
 $T = 298$ (1-4) и 77 К (5). Концентрация CuF_2 составляет 0.04 мас.% сверх 100%.

«Голубые» центры (ГЦ) с широкими полосами люминесценции и ее возбуждения при 460 и 300 нм соответственно (а, б кривая 3).

«Красные» центры (КЦ) с широкой полосой люминесценции при 650 нм (а кривая 4) и широкой полосой ее возбуждения при 315 нм (б кривая 4), на контуре которой имеется слабоинтенсивное «плечо» в области, соответствующей длинноволновой абсорбции стекла.

Смещение длин волн возбуждения или регистрации люминесценции для УФЦ, ГЦ, КЦ сопровождается сдвигом в пределах 1000 см^{-1} барисцентров соответствующих спектральных полос. Для ФЦ подобная зависимость выражена слабее. Увеличение концентрации меди приводит к пропорциональному росту относительной интенсивности люминесценции ГЦ, ослаблению люминесценции УФЦ и слабо отражается на интенсивности люминесценции ФЦ и КЦ. В свою очередь люминесценция ФЦ и КЦ усиливается при замедлении охлаждения расплава. Снижение температуры с 298 до 77 К сопровождается трансформацией диффузной полосы люминесценции ФЦ в структурную полосу с рядом узких компонентов (а кривая 5). Относительная интенсивность последних существенно перераспределяется с изменением структуры полосы длинноволновой абсорбции стекла, но глубина провалов между ними слабо реагирует на изменение удельной мощности возбуждения в пределах $1 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-2} \text{ мВт/см}^2$. Спектр возбуждения этой низкотемпературной люминесценции (б кри-

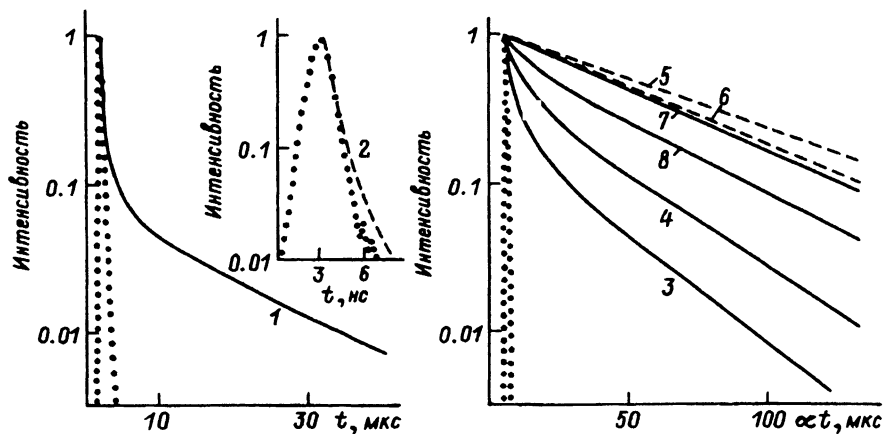


Рис. 3. Кинетика затухания люминесценции Si-содержащего стекла.

λ_{exc} (нм): 266 (1), 290 (3-6), 360 (2,7,8);

λ_{mon} (нм): 370 (1), 375 (2), 400 (3,5), 460 (4,6), 620 (8), 700 (7);

$\Delta\lambda_{\text{exc}} = \Delta\lambda_{\text{mon}} = 4$ нм (1-8); $T = 298$ (1,3,4,7,8) и 77 К (2,5,6); $\alpha = 1$ (3-6) и 0.25 (7,8).
Концентрация CuF_2 составляет 0.04 мас.% сверх 100%. Штрихи — импульс лампы возбуждения.

вая 5) остается подобным одноименному спектру ФЦ при 298 К. Влияние снижения температуры на полосы люминесценции УФЦ, ГЦ, КЦ ограничивается их коротковолновым смещением приблизительно на 1 нм в ультрафиолетовой и несколько десятков нм в видимой областях спектра. Кроме того, наблюдается увеличение полуширины полосы люминесценции УФЦ с 8 до 11 нм.

На рис. 3 приведена кинетика затухания люминесценции обнаруженных типов в оптических центрах при различных длинах волн регистрации и температурах образцов. Как видно, при возбуждении и регистрации люминесценции в области спектральных полос, соответствующих УФЦ, при 298 К начальный отрезок кинетической кривой повторяет импульс возбуждения ($\Delta t_{\text{exc}} \sim 2$ мкс), а спустя приблизительно 7 мкс она спадает по экспоненциальному закону с $\tau \approx 25$ мкс (кривая 1). При 77 К постоянная этой экспоненты возрастает до 52 мкс, характер же начальной стадии затухания сохраняется. Кинетическая кривая люминесценции ФЦ при 298 К практически повторяет импульс возбуждения ($\Delta t_{\text{exc}} \sim 5$ нс) в динамическом диапазоне изменения интенсивности 10^2 . При 77 К происходит небольшое удлинение затухания люминесценции, которое для наиболее интенсивной компоненты можно аппроксимировать экспоненциальной составляющей с $\tau \approx 1$ нс (кривая 2).

Затухание люминесценции ГЦ при 298 К и $\lambda_{\text{exc}} = 290$ нм происходит по неэкспоненциальному закону с $\bar{\tau} \approx 10$ мкс при $\lambda_{\text{mon}} = 400$ нм (кривая 3) и $\bar{\tau} \approx 23$ мкс при $\lambda_{\text{mon}} = 460$ нм (кривая 4). Переход к 77 К сопровождается экспоненциализацией затухания с $\tau \approx 65$ мкс при $\lambda_{\text{mon}} = 400$ нм (кривая 5) и $\tau \approx 57$ мкс при $\lambda_{\text{mon}} = 460$ нм (кривая 6). Закон затухания люминесценции КЦ при 298 К, $\lambda_{\text{exc}} = 360$ нм и регистрации на длинноволновом краю полосы близок к экспоненциальному с $\tau \approx 220$ мкс (кривая 7), однако по мере смещения λ_{mon} в коротковолновую сторону спектра неэкспоненциальность затухания возрастает, а $\bar{\tau}$ сокращается до 150 мкс при $\lambda_{\text{mon}} = 620$ нм (кривая 8). При 77 К затухание люминесценции аппроксимируется экспоненциальной кривой независимо от значения λ_{mon} ,

причем область дисперсии τ находится между 180 и 250 мкс. Существенного влияния концентрации меди в исследованном диапазоне ее изменения на характер и длительность люминесценции различных типов центров не обнаружено.

3. Обсуждение

Учитывая пропорциональную зависимость интенсивности широкой коротковолновой абсорбционной полосы от концентрации в стекле меди и малую долю Cu(II) , можно утверждать, что данная полоса связана в основном с Cu(I) . В таком случае ее длинноволновое «плечо» логично приписать запрещенным по четности $3d^{10} \rightarrow 3d^9 4s^1$ -переходам, а более интенсивную коротковолновую часть — полосам переноса заряда восстановленных форм меди [4]. Отсутствующую в неактивированном стекле узкую абсорбционную полосу при 370 нм, интенсивность которой изменяется антибатно скорости охлаждения расплава, следует связать с резонансным экситонным поглощением в образующихся Cu -содержащих микрокристаллах.

Разрешение этой полосы при 77 К на две обязано расщеплению валентной зоны под влиянием спин-орбитального взаимодействия [5]. В свою очередь неодинаковые форма и положение компонентов ее дублета в ряду опытных образцов могут обуславливаться как неидентичностью структуры указанных микрокристаллов, так и квантоворазмерными эффектами [5,6]. Длинноволновое же смещение этой полосы при понижении температуры свидетельствует о превышении уширения энергетических зон в результате уменьшения постоянной решетки над их сужением в результате ослабления электрон-фононного взаимодействия. Подобное поведение экситонного поглощения характерно для кристаллических структур, образуемых одновалентной медью с начальными элементами подгруппы VIII периодической системы [5].

Люминесценцию ГЦ и КЦ с типичной для интеркомбинационных переходов длительностью затухания можно связать с распадом нижнего триплетного состояния активатора. Этому процессу можно приписать и экспоненциальный участок затухания люминесценции УФЦ. Из геометрического критерия [7] следует, что во фторидных стеклах атомы меди со степенью окисления +1 могут образовывать как полиэдры $[\text{CuF}_6]$, так и полиэдры $[\text{CuF}_8]$. Спектры высокосимметричных октаэдрических Cu(I) , судя по кристаллам NaF:Cu^+ [8], характеризуются при 298 К двумя достаточно широкими ($\Delta\lambda \sim 20$ нм) полосами синглет-синглетного поглощения сравнимой интенсивности при 310 и 280 нм и двугорбой из-за Ян-теллеровского расщепления широкой ($\Delta\lambda \sim 40$ нм) полосой интеркомбинационной люминесценции при 380 нм. При переходе к стеклам, отличающимся от кристаллов неупорядоченностью структуры и в среднем меньшими локальными полями, можно ожидать смещения и уменьшения расщепления указанных спектральных полос, но не их сужения. Поэтому УФЦ с узкими слабоструктурными полосами люминесценции и ее возбуждения следует интерпретировать как кубические Cu(I) , которые характеризуются малым расщеплением возбужденных синглетных состояний активатора и слабой чувствительностью положения его нижнего триплетного уровня к небольшому искажению полиэдров [9].

Очевидно, доля этих центров с ростом концентрации меди падает, о чем свидетельствует ослабление их относительной интенсивности люми-

неспещии. ГЦ в таком случае можно отождествить с октаэдрическими Cu(I). Подобные комплексы помимо правильной октаэдрической могут иметь устойчивые тригонально- и тетрагонально-искаженные конфигурации лигандов [10]. Причем если под воздействием тригонального поля расщепляются лишь состояния высокорасположенного T_{2g} -терма, то тетрагональное поле расщепляет также состояния нижележащего E_g -терма и может значительно понижать энергию его нижней компоненты. Поэтому, учитывая большой длинноволновый сдвиг полосы люминесценции октаэдрических Cu(I) по сравнению с одноименной полосой упомянутых выше кристаллов, логично сделать вывод о том, что локальное поле, наводимое лигандами на активаторе, тетрагонально искажено.

Отсутствие проявления абсорбционных переходов УФЦ в спектрах возбуждения люминесценции ГЦ и КЦ, равно как и проявления абсорбционных переходов ГЦ в спектре возбуждения люминесценции КЦ, свидетельствует в пользу изолированного расположения $[CuF_6]$ и $[CuF_8]$. КЦ, характеризующиеся максимальной длительностью затухания люминесценции и усилением ее интенсивности при замедлении охлаждения расплава, которое способствует образованию ассоциатов активатора, логично отождествить с димерами одновалентной меди [11].

Вместе с тем отсутствие заметной зависимости спектрального положения люминесценции этих ассоциатов от тепловой истории стекла и практически одинаковая длительность ее затухания при 298 и 77 К (при регистрации на длинноволновом краю полосы) не позволяют отнести их к хорошо известным кластерным структурам данного активатора [12]. Что касается неэкспоненциального характера затухания люминесценции ГЦ и КЦ при 298 К и уменьшения ее средней длительности с увеличением энергетического промежутка между основным и возбужденным состояниями Cu(I), то эти факты можно объяснить тушением путем барьерного перехода в состояние переноса заряда [4]. По-видимому, этим тушением объясняется и отклонение суммарного спектра возбуждения люминесценции исследованного стекла от абсорбционного в коротковолновой области.

Структурную люминесценцию при 77 К, которая имеет характерную для квазичастиц длительность затухания, можно связать с излучательным распадом экситонов в Cu-содержащих микрокристаллах. В пользу данной интерпретации свидетельствует и регистрация в спектре ее возбуждения рельефного плеча в области, соответствующей наиболее интенсивной компоненте резонансного экситонного поглощения. Сравнение низкотемпературных полос экситонного поглощения и люминесценции показывает, что положения максимумов индивидуальных компонентов в обоих спектрах практически совпадают.

Этот факт с учетом отсутствия существенного изменения глубины провалов между спектральными компонентами люминесценции от удельной мощности возбуждения позволяет пренебречь самообращением линий и объяснить структуру низкотемпературной люминесценции в основном той же причиной, что и структуру полосы экситонного поглощения. Из общих соображений можно полагать, что интенсивные спектральные компоненты люминесценции при $\lambda < 390$ нм обусловлены свободными экситонами, а за более длинноволновые слабоинтенсивные компоненты ответственны связанные экситоны. Существование сильной связи между экситонами и примесными центрами подтверждается наличием плеча при 370 нм на контуре возбуждения люминесценции КЦ. Одновременно это

обстоятельство свидетельствует о расположении значительной доли димеров рядом с Cu-содержащими микрокристаллами. Широкою полосу в спектре возбуждения экситонной люминесценции, примыкающую с коротковолновой стороны к полосе резонансного экситонного поглощения, можно приписать межзонным $d-p$ -переходам.

Очевидно, малый энергетический интервал между этими полосами является причиной термической ионизации экситонов и превращения при 298 К полосы экситонной люминесценции в более широкою и бесструктурную полосу, характерную для краевой люминесценции. В пользу рекомбинационной природы высокотемпературной люминесценции ФЦ свидетельствует и ее значительный длинноволновой сдвиг относительно полосы экситонного поглощения. Появление экситонной и краевой люминесценции Cu-содержащих микрокристаллов при возбуждении за пределами межзонного $d-p$ -перехода ($\lambda_{exc} < 300$ нм) может вызываться передачей энергии как от матрицы, так и от структурных дефектов, образование которых весьма вероятно на границе стекло-микрокристалл. Не исключено, что полученная при такой сенсбилизации люминесценция ФЦ, накладываясь на люминесценцию УФЦ, и обуславливает появление быстрой начальной стадии затухания на кинетической кривой последних.

В заключение представляется уместным отметить, что более коротковолновое положение спектральных полос, приписываемых Cu(I), во фторидном стекле по сравнению с оксидным [9] можно объяснить, сопоставляя значения степени ковалентности единичных химических связей активатора с лигандами. Рассчитывая эту характеристику по методике [13], основанной на использовании электроотрицательностей взаимодействующих элементов, находим, что для связи Cu-F она составляет 0.12 относительных единиц, а для связи Cu-O — 0.29. Это должно приводить к меньшему перекрыванию во фторидном стекле «оптической» оболочки активатора с орбиталями лигандов, увеличению электростатического взаимодействия ее электронов с ядром и коротковолновому смещению энергетических состояний.

Список литературы

- [1] Карапетян Г.О. // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1961. Т. 25. № 4. С. 539–541.
- [2] Barrie J.D., Dunn B., Stafudd O.M. et al. // J. Lumin. 1987. V. 37. N 5. P. 303–311.
- [3] Малашкевич Г.Е., Базылев А.Г., Блинов А.Л. и др. // ЖПС. 1991. Т. 54. № 2. С. 319–321.
- [4] Гурьев Н.В., Ермолаева Г.И., Охтинская О.Д. и др. // Физ. и хим. стекла. 1991. Т. 17. № 3. С. 451–456.
- [5] Goldmann A. // Phys. Stat. Sol. (b). 1977. V. 81. N 9. P. 9–47.
- [6] Клингсхирн К., Гапоненко С.В. // ЖПС. 1992. Т. 56. № 4. С. 550–569.
- [7] Вайнштейн Б.К., Фридкин В.М., Инденбом В.Л. Современная кристаллография. М.: Наука, 1979. Т. 2. 354 с.
- [8] Goldberg A.B., McClure D.S., Pedrini C. // Chem. Phys. Lett. 1982. V. 87. N 5. P. 508–511.
- [9] Debnath R., Das S.K. // Chem. Phys. Lett. 1989. V. 155. N 1. P. 52–57.
- [10] Берсукер И.Б. Строение и свойства координационных соединений. Л.: Химия, 1971. 312 с.
- [11] Payne S.A., Chese I.I., Boather L.A. // J. Lumin. 1986. V. 35. N 3. P. 171–177.
- [12] Mehrotra K., Hoffmann R. // Inorganic Chem. 1987. V. 17. N 8. P. 2187–2189.
- [13] Ермоленко Н.Н. Стекло, ситаллы и силикатные материалы. Минск, 1976. В. 5. С. 3–9.

Институт молекулярной и атомной физики
АН Беларуси.
Минск

Поступило в Редакцию
15 марта 1993 г.