

## Спектрально-люминесцентные свойства Sm- и Ce–Sm-содержащих кварцевых гель-стекол

© Г.Е. Малашкевич, Е.Н. Подденежный\*, И.М. Мельниченко, А.В. Семченко\*

Институт молекулярной и атомной физики Академии наук Белоруссии,  
220072 Минск, Белоруссия

\* Гомельский государственный университет им. Ф. Скорины,  
256699 Гомель, Белоруссия

(Поступила в Редакцию 26 мая 1997 г.)

В окончательной редакции 16 сентября 1997 г.)

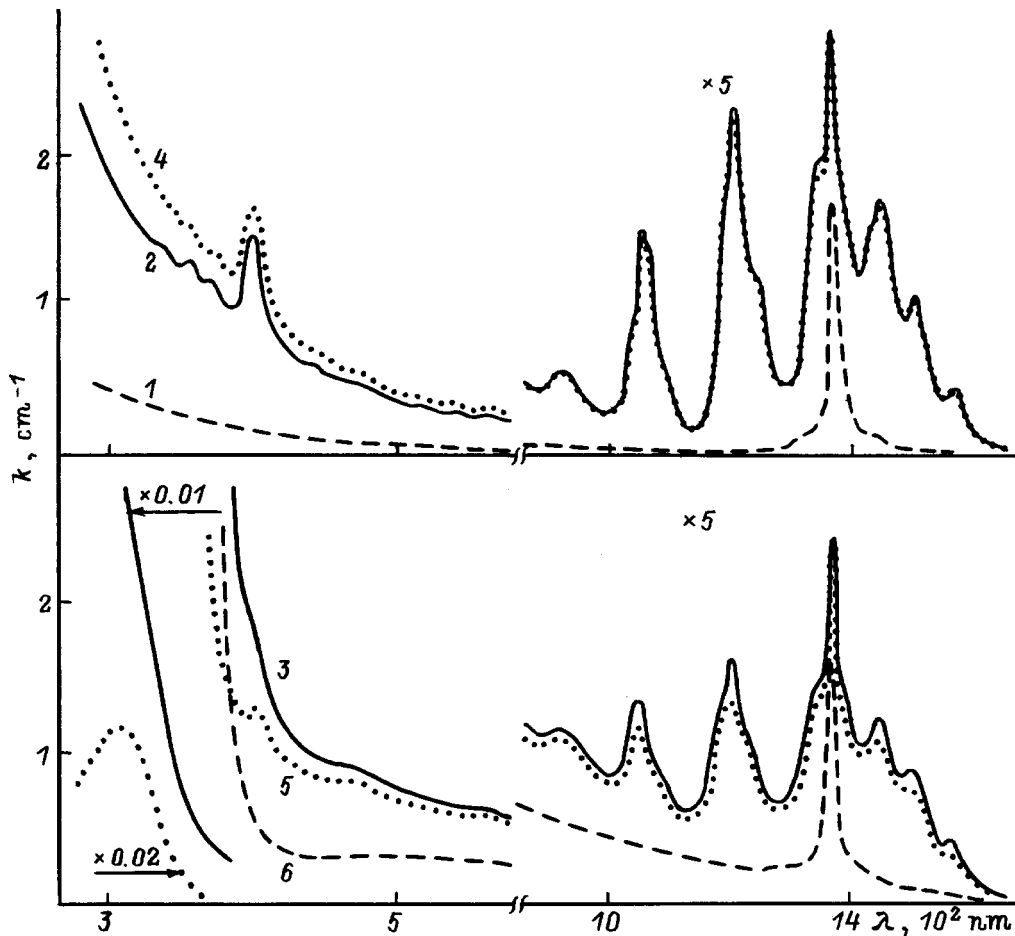
Исследовано "спектроскопическое поведение" ионов  $\text{Sm}^{3+}$  в одноактивированных и соактивированных церием кварцевых стеклах, полученных путем прямого перехода "золь-гель-стекло". Показано, что в одноактивированном стекле подавляющая доля ионов  $\text{Sm}^{3+}$  формирует однотипные оптические центры, спектрально-люминесцентные характеристики которых слабо зависят от концентрации активатора и способа его введения. В соактивированном стекле на стадии зарастания пор дополнительно образуются сложные центры, которые включают связанные мостиковым кислородом ионы  $\text{Sm}^{3+}$  и  $\text{Ce}^{4+}$ . Ионы  $\text{Sm}^{3+}$  в таких центрах характеризуются в среднем более высокой локальной симметрией, эффективной сенсбилизацией люминесценции фотовосстановленными ионами  $(\text{Ce}^{4+})^-$  и ее тушением Ce-содержащими кластерами.

Стекла с ионами  $\text{Sm}^{3+}$  являются перспективным материалом для квантовой электроники. Например, они с успехом используются в квантронах неодимовых лазеров для поглощения распространяющегося перпендикулярно оси активного элемента излучения суперлюминесценции [1,2]. Кроме того, они характеризуются достаточно слабой эффективностью тушащих кросс-релаксационных взаимодействий [3] и отсутствием приходящегося на область основных излучательных переходов наведенного поглощения из метастабильного состояния. Это позволяет использовать их в качестве активных сред волоконных лазеров видимого диапазона с селективной накачкой [4]. Синтез таких стекол по золь-гель-методу открывает новые возможности для управления их "спектроскопическим поведением". В частности, в работе [5] продемонстрировано существенное изменение спектров люминесценции высококремнеземных Sm-содержащих гель-стекол в зависимости от температуры термообработки и наличия в них буферных элементов. Недавно нами было обнаружено [6,7], что роль таких буферов могут выполнять ионы  $\text{Ce}^{4+}$ , которые способствуют вхождению в кварцевые гель-стекла ионов  $\text{Ce}^{3+}$  и  $\text{Nd}^{3+}$  и приводят к значительному изменению структуры люминесцентных полос последних. В связи с этим было интересно выяснить влияние церия на спектрально-люминесцентные характеристики и особенности вхождения в аналогичные стекла ионов  $\text{Sm}^{3+}$ . Выяснение такого влияния важно и с точки зрения поиска подходящих сенсбилизаторов люминесценции этих ионов, так как они характеризуются весьма слабоинтенсивными "рабочими" полосами поглощения. Результаты подобного исследования и изложены в настоящей работе.

### 1. Материалы и методика эксперимента

Опытные образцы были получены путем прямого перехода "золь-гель-стекло" по известной методике [6]. Активация осуществлялась введением хлористых солей соответствующих лантаноидов на стадии золь-коллоидной системы, а также путем пропитки их водными растворами ксерогелей. Все используемые реактивы имели квалификацию не хуже ЧДА. Спекание проводилось на воздухе при  $T = 1250^\circ\text{C}$  с последующим инерционным охлаждением. Полученные образцы подвергались также трехчасовому отжигу в водороде при  $T = 750^\circ\text{C}$  и давления 1.1 атмосфера. Объемная концентрация активаторов  $N$  в опытных образцах определялась с помощью ионного микрозонда IMS-4F с предельной ошибкой измерений  $\pm 15\%$ . В качестве эталона использовалось Ce–Sm-содержащее кварцевое гель-стекло, массовое содержание ингредиентов в котором определялось с помощью рентгеновского микроанализатора "Camebax" и известным образом [8] переводилось в значения  $N$  соответствующих элементов.

Спектры светоослабления снимались на спектрофотометре "Beckman-UV5270". Спектры люминесценции и ее возбуждения регистрировались на спектрофлуориметре СДЛ-2, исправлялись [9] и представлялись в виде зависимости числа квантов (люминесценции либо возбуждения) на единичный интервал длин волн  $dn/d\lambda$  от длины волны либо зависимости числа квантов на единичный интервал волновых числе  $dn/d\tilde{\nu}$  от волнового числа. Для уменьшения перепоглощения и гашения люминесценции использовались обычные методы [6].



**Рис. 1.** Спектры светоослабления неактивированных и Sm-, Ce-Sm- и Ce-содержащих стекол, активированных путем пропитки ксерогелей.  $N_{Sm}$  ( $10^{19}$  ion/cm<sup>3</sup>): 0 (1, 6), 3.0 (2, 4), 3.5 (3, 5);  $N_{Ce}$  ( $10^{19}$  ion/cm<sup>3</sup>): 0 (1, 2, 4), 3.5 (3, 5), 3.7 (6). 4 и 5 — стекла, отожженные в водороде.

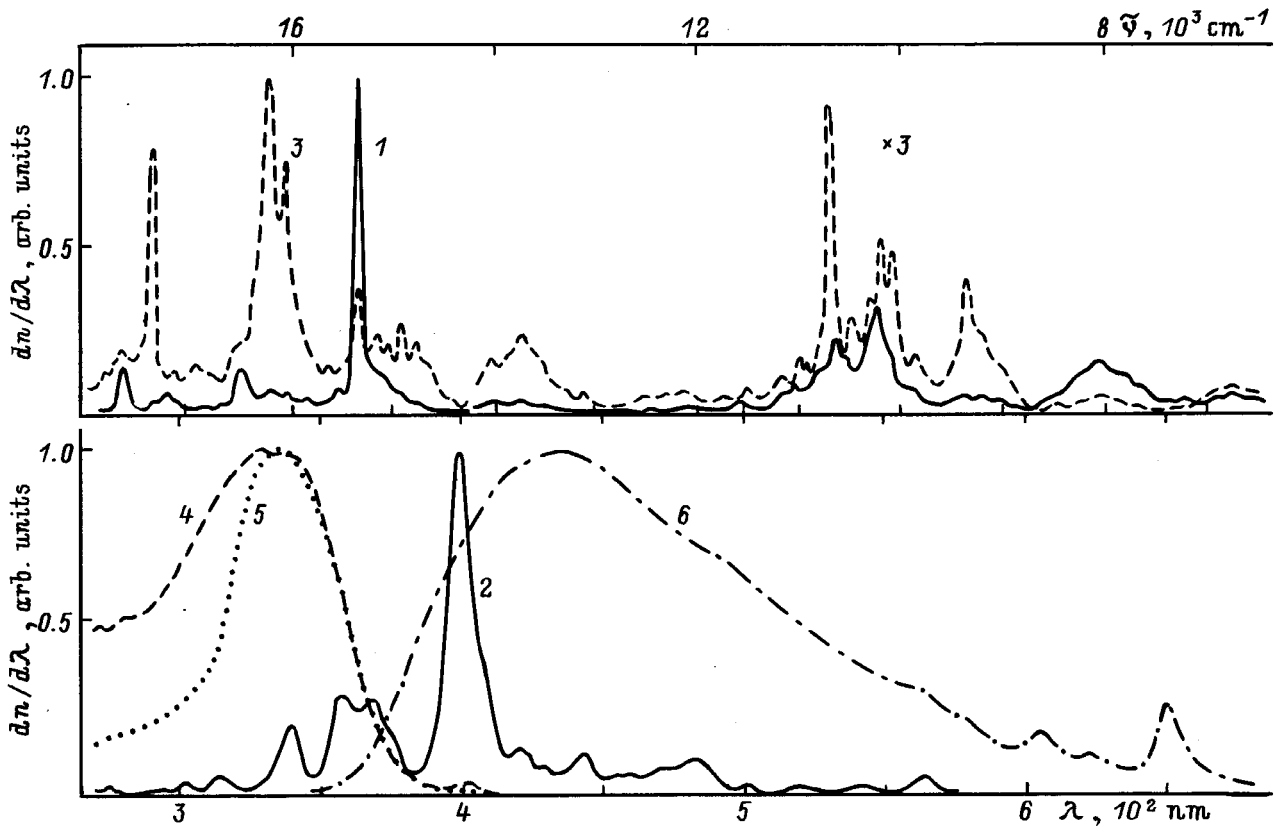
Кинетика люминесценции исследовалась с помощью спектрофлуориметра PRA-3000 при различных длинах волн возбуждения  $\lambda_{exc}$  и регистрации  $\lambda_{reg}$ . Средняя длительность затухания люминесценции вычислялась по формуле  $\bar{\tau} = \sum_i \alpha_i \tau_i / \sum_i \alpha_i$ , где  $\alpha_i$  — предэкспоненциальные коэффициенты, определяющие относительный вклад в кривую затухания компонент с постоянными затухания  $\tau_i$ . Все спектрально-люминесцентные измерения проводились при  $T = 298$  К.

## 2. Результаты

В синтезированных образцах обнаружена примесь таких посторонних металлов, как Al, K, Ca, Ti. Однако их концентрация почти на три порядка уступает концентрации Ce и Sm. Примесь технологического хлора была выявлена лишь для высокоактивированных образцов ( $N_{Ln} \approx 10^{20}$  ion/cm<sup>3</sup>) в концентрации менее 0.1 от  $N_{Ln}$ .

На рис. 1 приведены спектры светоослабления Sm-, Ce-Sm- и Ce-содержащих стекол. Здесь же изображе-

ны одноименные спектры двух первых стекол после отжига в водороде и спектр неактивированного стекла (кривая 1) с таким же, как для одноактивированного стекла, значением натурального показателя светоослабления  $k$  на длине волны основного колебания ионов гидроксила ( $\lambda \approx 2720$  nm [10]). Как видно, активация самарием в концентрации  $3.0 \cdot 10^{19}$  ion/cm<sup>3</sup> сопровождается монотонным увеличением светоослабления стекла с уменьшением  $\lambda$  и появлением двух групп слабоинтенсивных узких полос, разделенных большим спектральным интервалом (кривая 2). При уменьшении  $N_{Sm}$  до  $8.0 \cdot 10^{18}$  ion/cm<sup>3</sup> явного нарушения закона Бугера–Ламберта–Бера для узких полос не обнаружено. Введение в подобное стекло ( $N_{Sm} = 3.5 \cdot 10^{19}$  ion/cm<sup>3</sup>) соактиватора с  $N_{Ce} = 3.5 \cdot 10^{19}$  ion/cm<sup>3</sup> приводит к появлению интенсивного ультрафиолетового (УФ) поглощения и ослаблению узких полос (кривая 3). Отжиг Sm-содержащего стекла в водороде практически не отражается на его спектре (кривая 4). Аналогичный отжиг Ce-Sm-содержащего стекла ведет к небольшому снижению интенсивности узких полос и сильному сниже-

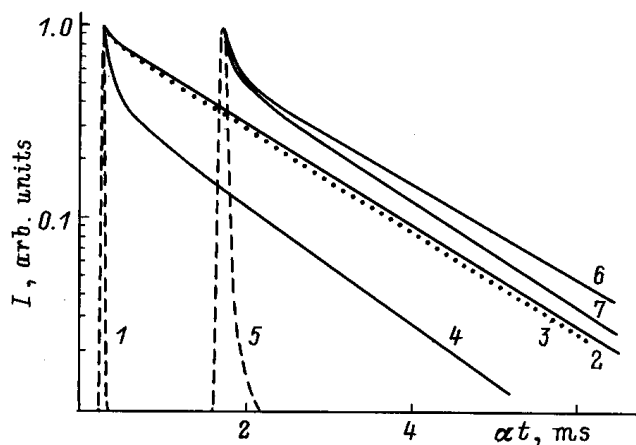


**Рис. 2.** Нормированные и корректированные спектры люминесценции (1, 3, 6) и ее возбуждения (2, 4, 5) Sm- и Ce-Sm-содержащих стекол, активированных на стадии золь-коллоидной системы.  $\lambda_{\text{exc}}$  (nm): 320 (3, 6), 400 (1);  $\lambda_{\text{reg}}$  (nm): 430 (5), 615 (4), 650 (2).  $\Delta\lambda_{\text{exc}} = 2\Delta\lambda_{\text{reg}} = 4$  nm.  $N_{\text{Sm}}$  ( $10^{18}$  ion/cm $^3$ ): 8.0 (3, 4, 6), 9.0 (1, 2);  $N_{\text{Ce}}$  ( $10^{19}$  ion/cm $^3$ ): 0 (1, 2), 2.0 (3–6). 6 — стекло, отожженное в водороде.

нию светоослабления в УФ-области (кривая 5). Спектр Ce-содержащего стекла ( $N_{\text{Ce}} = 3.7 \cdot 10^{19}$  ion/cm $^3$ ) представлен длинноволновым краем интенсивной УФ-полосы и примыкающей к нему слабоинтенсивной широкой полосой, простирающейся в ближнюю инфракрасную (ИК) область (кривая 6).

На рис. 2 приведены спектры люминесценции и ее возбуждения Sm- и Ce-Sm-содержащих стекол. Видно, что люминесценция одноактивированного стекла с  $N_{\text{Sm}} = 9.0 \cdot 10^{18}$  ion/cm $^3$  при  $\lambda_{\text{exc}} = 400$  nm представлена рядом относительно узких полос сложной формы (кривая 1), из которых наиболее интенсивной является полоса при  $15340$  cm $^{-1}$  ( $\lambda = 652$  nm). Спектральная полуширина  $\Delta\lambda_{\text{exc}}$  наиболее интенсивной компоненты этой полосы составляет  $90$  cm $^{-1}$ . Увеличение концентрации активатора до  $3.8 \cdot 10^{19}$  ion/cm $^3$ , а также сканирование возбуждающим излучением с  $\Delta\lambda_{\text{exc}} = 4$  nm по коротковолновой группе полос поглощения существенным изменением спектра люминесценции не сопровождаются. Не ведет к его изменению и отжиг в водороде. Спектр возбуждения люминесценции одноактивированного стекла (кривая 2) слабо зависит от  $\lambda_{\text{reg}}$  и подобен спектру коротковолновой группы его абсорбционных полос. Для соактивированного стекла

с  $N_{\text{Sm}} = 0.4N_{\text{Ce}} = 8.0 \cdot 10^{18}$  ion/cm $^3$  при  $\lambda_{\text{exc}} \geq 400$  nm спектр люминесценции подобен спектру одноактивированного стекла. Однако при смещении  $\lambda_{\text{exc}}$  в коротковолновую сторону наблюдается радикальное изменение узкополосного спектра люминесценции (кривая 3,  $\lambda_{\text{exc}} = 320$  nm). Одновременно появляется слабоинтенсивная широкая полоса люминесценции с максимумом при  $23000$  cm $^{-1}$  (на кривой 3 не показана). Форма и интегральная интенсивность этой полосы для Ce-Sm- и Ce-содержащих стекол с равными толщинами и  $N_{\text{Ce}}$  практически одинаковы. Спектры возбуждения наиболее интенсивных полос на кривой 3 различаются слабо и характеризуются наличием широкой интенсивной полосы при  $330$  nm (кривая 4,  $\lambda_{\text{reg}} = 615$  nm). Подобная, но существенно менее широкая полоса наблюдается и в спектре возбуждения люминесценции при  $23000$  cm $^{-1}$  (кривая 5,  $\lambda_{\text{reg}} = 430$  nm). При увеличении  $\lambda_{\text{reg}}$  в пределах этой полосы люминесценции имеет место заметное расширение полосы возбуждения в длинноволновую сторону спектра, однако при любых  $\lambda_{\text{reg}}$  она практически не расширяется в коротковолновую сторону. Отжиг соактивированного стекла в водороде ведет к многократному усилению относительной интенсивности широкой коротковолновой полосы, однако его узкополосный



**Рис. 3.** Кинетика затухания люминесценции Sm-, Ce-Sm- и Ce-содержащих стекол, активированных на стадии золь-коллоидной системы.  $\lambda_{\text{exc}}$  (nm): 320 (4, 6, 7), 400 (2, 3);  $\lambda_{\text{reg}}$  (nm): 430 (6, 7), 615 (4), 650 (2, 3).  $\Delta\lambda_{\text{exc}} = \Delta\lambda_{\text{reg}} = 4$  nm.  $N_{\text{Sm}}$  ( $10^{18}$  ion/cm<sup>3</sup>): 0 (6), 8,0 (3, 4, 7), 9,0 (2),  $N_{\text{Ce}}$  ( $10^{19}$  ion/cm<sup>3</sup>): 0 (2), 1,7 (6), 2,0 (3, 4, 7).  $I$  и 5 — импульсы возбуждения.  $\alpha = 1$  (1–4),  $2 \cdot 10^4$  (5–7).

спектр люминесценции при  $\lambda_{\text{exc}} = 320$  nm (кривая 6) становится подобным спектру Sm-содержащего стекла. Подобны последнему при всех  $\lambda_{\text{exc}}$  и узкополосные спектры люминесценции соактивированных ксерогелей, прошедших термообработку на воздухе при 1000°C.

На рис. 3 приведена кинетика затухания люминесценции Sm-, Ce-Sm- и Ce-содержащих стекол. Видно, что закон затухания люминесценции Sm-содержащего стекла в динамическом диапазоне изменения интенсивности  $10^2$  при  $N_{\text{Sm}} = 9,0 \cdot 10^{18}$  ion/cm<sup>3</sup>,  $\lambda_{\text{exc}} = 400$  nm и  $\lambda_{\text{reg}} = 650$  nm близок к одноэкспоненциальному (кривая 2) с  $\bar{\tau} \approx 1,6$  ms. При сканировании  $\lambda_{\text{reg}}$  либо  $\lambda_{\text{exc}}$  по соответствующим спектрам дисперсия  $\bar{\tau}$  не превышает 15%. Увеличение  $N_{\text{Sm}}$  до  $3,8 \cdot 10^{19}$  ion/cm<sup>3</sup> не сопровождается изменением  $\bar{\tau}$  и характера затухания. Для соактивированного стекла с  $N_{\text{Sm}} = 0,4N_{\text{Ce}} = 8,0 \cdot 10^{18}$  ion/cm<sup>3</sup> при  $\lambda_{\text{exc}} = 400$  nm кривая затухания узкополосной люминесценции (кривая 3) подобна соответствующей кривой для одноактивированного стекла. Однако при  $\lambda_{\text{exc}} = 320$  nm ее неэкспоненциальность значительно усиливается (кривая 4), а значение  $\bar{\tau}$  приближается к 0,7 ms. При этом изменение скорости затухания в зависимости от  $\lambda_{\text{exc}}$  и  $\lambda_{\text{reg}}$  находится в пределах 20%. Попытка выделить стадию разгорания узкополосной люминесценции закончилась безрезультатно: при всех  $\lambda_{\text{exc}}$  и  $\lambda_{\text{reg}}$  начальный участок кинетической кривой практически совпадал с передним фронтом импульса возбуждения. Затухание широкополосной люминесценции Ce-содержащего стекла с  $N_{\text{Ce}} = 9,0 \cdot 10^{18}$  ion/cm<sup>3</sup> также отклоняется от экспоненциального закона (кривая 6), но значение ее  $\bar{\tau}$  на много порядков меньше и составляет  $\approx 50$  ns при  $\lambda_{\text{exc}} = 320$  nm и  $\lambda_{\text{reg}} = 430$  nm. Для соактивированного стекла при тех же условиях возбуждения и

регистрации значение  $\bar{\tau}$  сокращается главным образом за счет ускорения дальней стадии затухания до 45 ns (кривая 7).

Приведенные результаты следует дополнить замечанием, что отмеченные спектрально-люминесцентные закономерности исследованных стекол имеют место при обоих используемых способах активации. Однако для стекол, соактивированных путем пропитки ксерогелей, радикальное различие спектров люминесценции при смещении  $\lambda_{\text{exc}}$  из области  $\geq 400$  nm в УФ-область появляется при  $N_{\text{Ce}}$  в несколько раз ниже.

### 3. Обсуждение результатов

Учитывая результаты количественного анализа, мы можем пренебречь наличием посторонних металлов и технологического хлора и связать описанные спектры лишь с присутствием вводимых активаторов. Разумеется, при анализе спектров светоослабления, обусловленных этими активаторами (рис. 1), необходимо исключить из рассмотрения полосу при 1380 nm, связанную с первой гармоникой основного колебания ионов гидроксила [10]. Небольшое различие в интенсивности этой полосы для всех опытных образцов свидетельствует о приблизительно одинаковой концентрации этих ионов и позволяет пренебречь их влиянием при объяснении обнаруженных спектральных изменений.

Узкие полосы светоослабления Sm- и Ce-Sm-содержащих стекол (рис. 1) обусловлены абсорбционными переходами внутри  $4f^5$ -оболочки ионов  $\text{Sm}^{3+}$  [3]. Монотонное повышение  $k$  в видимой и ближней ИК-областях спектра с уменьшением  $\lambda$  для Sm-содержащего стекла (кривая 2) логично объяснить светорассеянием из-за его микронеоднородности, вызванной несовместимостью высококоординированных самарий-кислородных полиэдров со структурным каркасом  $\text{SiO}_2$ . Активация церием в гораздо меньшей степени снижает оптическую однородность стекла, однако ведет к появлению поглощения в видимой и ближней ИК-областях (кривая 6), связанного с Ce-содержащими кластерами [6]. Вычитая из спектра, описываемого кривой 2, экстраполированный спектр светорассеяния, а из кривой 3 дополнительно и кривую 6, несложно определить парциальные интенсивности узких ИК-полос для обоих стекол. Приведение полученных абсорбционных спектров к одному иону  $\text{Sm}^{3+}$  показывает, что их интегральная удельная интенсивность  $I_{\text{Sm}}$  для соактивированного стекла приблизительно в 1,7 раза меньше, чем для одноактивированного. Можно назвать две причины, способные привести к подобному уменьшению  $I_{\text{Sm}}$ . Во-первых, увеличение степени ковалентности связи самарий-лиганды. Такое увеличение в силу существенно различной степени участия  $f$ - и  $d$ -оболочек в химических связях ( $d$ -оболочка расширяется сильнее) ведет к уменьшению смешивания энергетических состояний противоположной четности и усилению запрета на "вынужденные" электродипольные переходы [11]. Во-вторых, повы-

Характеристики абсорбционных и люминесцентных полос ионов  $\text{Sm}^{3+}$  в одноактивированном кварцевом гель-стекле

Абсорбция из состояний ${}^6H_{5/2}$		Люминесценция из состояния ${}^4G_{5/2}$		
Переход в состояние	$\lambda/\bar{\nu}$ , nm/cm <sup>-1</sup>	Переход в состояние	$\lambda/\bar{\nu}$ , nm/cm <sup>-1</sup>	$m$
${}^6F_{1/2}$	1570/6370	${}^6F_{11/2}$	1476/6770	6
${}^6H_{15/2}$	1520/6580	${}^6F_{9/2}$	1240/8060	7
${}^6F_{3/2}$	1450/6900	${}^6F_{7/2}$	1065/9390	4
${}^6F_{5/2}$	1350/7410	${}^6F_{5/2}$	976/10250	5
${}^6F_{7/2}$	1210/8260	${}^6F_{3/2}$	940/10640	4
${}^6F_{9/2}$	1060/9430	${}^6H_{15/2}$	902/11090	6
${}^6F_{11/2}$	940/10640	${}^6F_{1/2}$	866/11550	3
${}^4G_{5/2}$	565/17700	${}^6H_{13/2}$	824/12140	7
?	545/18350	${}^6H_{11/2}$	714/14000	6
${}^4F_{3/2}$	524/19080	${}^6H_{9/2}$	652/15340	7
${}^4G_{7/2}$	503/19880	${}^6H_{7/2}$	606/16500	6
${}^4I_{3/2} + {}^4M_{15/2}$	488/20580	${}^6H_{5/2}$	566/17670	4

Примечание.  $\lambda$  и  $\bar{\nu}$  — длины волн и волновые числа, соответствующие положению максимумов полос,  $m$  — число штарковских компонент расщепления.

шение симметрии оптических центров, также ведущее к уменьшению смешивания этих состояний. Что касается интенсивной УФ-абсорбции соактивированных стекол, то она обусловлена в основном полосой переноса заряда оксокомплексов Ce(IV) [6]. Отсутствие в спектрах светоослабления явных проявлений полос, связанных с межконфигурационными переходами ионов  $\text{Ce}^{3+}$  [6] и  $\text{Sm}^{2+}$  [12], можно объяснить отсутствием при спекании стекол термической диссоциации кремнезема, придающей восстанавливающую способность матрице [13].

Практически одинаковые значения  $I_{\text{Sm}}$  для одноактивированного стекла до и после отжига в водороде позволяют сделать заключение о слабой эффективности восстановления ионов  $\text{Sm}^{3+}$ . Наоборот, восстановление ионов  $\text{Ce}^{4+}$  при используемом отжиге, судя по величине снижения светоослабления соактивированного стекла в УФ-области (кривая 5), происходит достаточно эффективно. Низкая температура такого отжига делает маловероятным изменение координационных чисел редкоземельных активаторов. Поэтому происходящее в результате его проведения заметное уменьшение  $I_{\text{Sm}}$  свидетельствует в пользу вхождения ионов  $\text{Ce}^{4+}$  в первую катионную оболочку ионов  $\text{Sm}^{3+}$ . Действительно, в таком случае восстановление четырехзарядного церия до трехзарядного приведет к увеличению степени ковалентности связи ионов самария с лигандами из-за ослабления оттягивания последних ионами церия в результате уменьшения силы единичной химической связи церий-лиганд с 1.33 и 1.25 относительных единиц [6].

С целью более корректной интерпретации результатов люминесцентных исследований нами на основе данных по положению энергетических состояний ионов  $\text{Sm}^{3+}$  в водном растворе и кристаллической решетке [14] была проведена идентификация ряда наблюдаемых для одно-

активированного стекла абсорбционных полос, результаты которой сведены в таблицу. При этом положение слабоинтенсивных полос, обусловленных переходами в верхнюю систему мультиплетов, уточнялось по спектрам возбуждения люминесценции (кривая 2 на рис. 2). Проведенную идентификацию можно считать однозначной за исключением "лишней" полосы при 545 nm, которая может быть связана с переходами на верхнюю штарковскую компоненту состояния  ${}^4G_{5/2}$  либо на нижнюю компоненту состояния  ${}^4F_{3/2}$ .

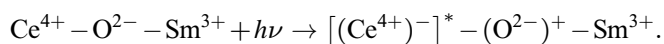
Спектр люминесценции Sm-содержащего стекла (кривая 1 на рис. 2), судя по его незначительному изменению при возбуждении в различных коротковолновых полосах, связан с внутриконтинуальными переходами ионов  $\text{Sm}^{3+}$  из метастабильного состояния ( ${}^4G_{5/2}$ ) на уровни нижней системы мультиплетов. Этот вывод представляется естественным, поскольку энергетические щели, выраженные в  $\text{cm}^{-1}$ , между состояниями верхней системы мультиплетов (см. таблицу) почти в 2 раза меньше волнового числа, соответствующего краю фундаментального поглощения атомов сетки кварцевого стекла ( $\bar{\nu} \sim 1100 \text{ cm}^{-1}$  [10]), и приблизительно в 5 раз меньше волнового числа основных валентных колебаний ионов гидроксидов, концентрация которых в исследованных стеклах велика ( $N_{\text{OH}} \sim 3 \cdot 10^{20} \text{ ion/cm}^3$  [6]). С использованием данных таблицы по положению абсорбционных полос ионов  $\text{Sm}^{3+}$  в таком стекле была проведена идентификация и люминесцентных полос, а также определено количество их индивидуальных составляющих  $m$ , которое для ряда переходов оказалось больше максимально возможного количества штарковских компонент расщепления соответствующих нижних состояний (см. таблицу). Последний факт может быть обусловлен неоднотипным вхождением активатора в матрицу

исследованного стекла либо излучением с термически заселенных штарковских компонент состояния  ${}^4G_{5/2}$ . Однако, учитывая низкую интенсивность этих "лишних" компонент и слабое изменение спектров при сканировании  $\lambda_{\text{exc}}$ , можно заключить, что доля ионов  $\text{Sm}^{3+}$ , формирующих возможные побочные типы оптических центров, весьма незначительна. При этом высокая относительная интенсивность "сверхчувствительного" электродипольного перехода  ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{9/2}$  (излучаемая в нем доля квантов составляет 45%) свидетельствует о низкосимметричном локальном окружении ионов  $\text{Sm}^{3+}$  в одноактивированном стекле.

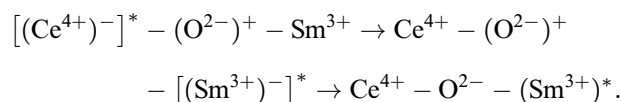
Подобие спектров люминесценции Sm- и Ce-Sm-содержащих стекол, снятых при  $\lambda_{\text{exc}} \geq 400 \text{ nm}$ , свидетельствует об однотипности возбуждаемых в них оптических центров. Радикальное изменение узкополосного спектра люминесценции соактивированного стекла при  $\lambda_{\text{exc}} = 320 \text{ nm}$  (кривая 3 на рис. 2) указывает на возбуждение нового типа центров. Наблюдающаяся при таком возбуждении широкая полоса люминесценции при  $23\,000 \text{ cm}^{-1}$  обусловлена разрешенными по четности межконфигурационными переходами  $4f^05d \rightarrow 4f^1$  ионов  $\text{Ce}^{3+}$ , доля которых при спекании подобных стекол на воздухе остается существенной [6]. Отсутствие спектроскопического проявления нового типа центров при  $N_{\text{Ce(IV)}} \rightarrow 0$  (см. кривую б) позволяет приписать их сложным образованиям, включающим связанные мостиковым кислородом ионы  $\text{Ce}^{4+}$  и  $\text{Sm}^{3+}$ , заключение о существовании которых сделано при анализе рис. 1. Значительное перераспределение относительной интенсивности люминесценции этих Ce-Sm-центров в пользу полос, соответствующих разрешенным магнитодипольным переходам  ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{5/2}, {}^6H_{7/2}, {}^6F_{3/2}, {}^6F_{7/2}$ , дает основание утверждать, что они характеризуются в среднем гораздо более высокой локальной симметрией ионов  $\text{Sm}^{3+}$ . Заметим, что возможность подобного вхождения активатора в неупорядоченные матрицы подтверждается работой [15], в которой описаны слабоискаженные кубические центры однозарядных ионов меди во фторцирконатных стеклах. Повышение указанной симметрии должно сопровождаться ослаблением  $f-f$ -переходов ионов  $\text{Sm}^{3+}$  [11] и, по-видимому, является основной причиной, приводящей к рассмотренному выше снижению  $I_{\text{Sm}}$  для соактивированного стекла, не подверженного термообработке в водороде. Отсутствие Ce-Sm-центров в термообработанных на воздухе активированных ксерогелях позволяет считать, что их образование происходит лишь в процессе уплотнения матрицы на стадии зарастания пор.

Практически одинаковая интенсивность широкополосной люминесценции одно- и соактивированного стекла при равных  $N_{\text{Ce}}$ , а также различие УФ-полос возбуждения люминесценции Ce- и Ce-Sm-центров (кривые 5 и 4 на рис. 2 соответственно) свидетельствуют о слабом участии ионов  $\text{Ce}^{3+}$  в сенсбилизации люминесценции ионов  $\text{Sm}^{3+}$ . Поэтому интенсивную УФ-полосу в спектре возбуждения люминесценции Ce-Sm-центров логично

связать с передачей возбуждений ионам  $\text{Sm}^{3+}$  от фотовосстановленных ионов  $(\text{Ce}^{4+})^-$ , спектр поглощения которых близок [16] к одноименному спектру своих предшественников. Образование таких фотоперезаряженных ионов, очевидно, происходит в результате захвата ионами  $\text{Ce}^{4+}$  электронов из возбужденных подуровней комплекса переноса заряда, находящихся в резонансе с соответствующими энергетическими состояниями ионов  $(\text{Ce}^{4+})^-$ , и описывается следующим образом:

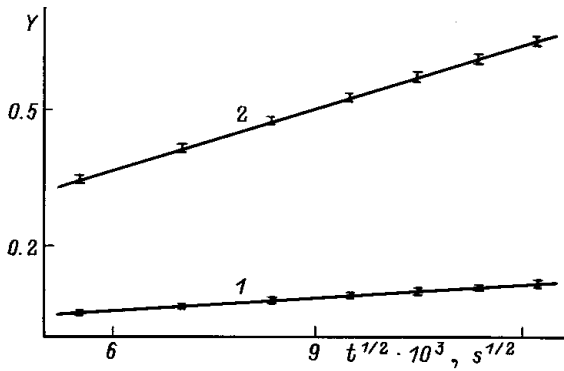


Невозможность выделения стадии разгорания люминесценции ионов  $\text{Sm}^{3+}$  позволяет заключить, что передача им возбуждений осуществляется с условиях сильного взаимодействия, которое может обеспечиваться при связывании ионов  $\text{Ce}^{4+}$  и  $\text{Sm}^{3+}$  мостиковым кислородом с образованием конфигурации, близкой к коллинеарной [17]. При этом процесс передачи, по-видимому, может происходить путем переноса электрона на ион  $\text{Sm}^{3+}$  с образованием возбужденного фотовосстановленного иона  $[(\text{Sm}^{3+})^-]^*$ , который превращается в  $(\text{Sm}^{3+})^*$ , отдавая электрон лиганду из своего основного состояния:



Не исключена и передача возбуждения иону  $\text{Sm}^{3+}$  при одновременном возврате электрона из основного состояния иона  $(\text{Ce}^{4+})^-$  на лиганд, т.е. минуя среднее звено в последней фотохимической реакции.

Близкая к экспоненциальной кинетика затухания люминесценции Sm-содержащего стекла (кривая 2 на рис. 3), отсутствие изменения ее характеристик при варьировании  $N_{\text{Sm}}$  в диапазоне  $(9-38) \cdot 10^{18} \text{ ion/cm}^3$  и малая дисперсия  $\bar{\tau}$  свидетельствуют о слабом кросс-релаксационном взаимодействии ионов активатора и небольшом различии вероятностей их излучательных переходов. Практически полная идентичность кинетических кривых 2 и 3 подтверждает сделанное выше заключение об однотипности возбуждаемых при  $\lambda_{\text{exc}} \geq 400 \text{ nm}$  оптических центров в Sm- и Ce-Sm-содержащих стеклах. Существенное усиление неэкспоненциальности затухания люминесценции ионов  $\text{Sm}^{3+}$  в соактивированных стеклах при возбуждении через полосу поглощения ионов  $\text{Ce}^{3+}$  (кривая 4) является следствием увеличения эффективности дезактивации состояния  ${}^4G_{5/2}$  в результате переноса возбуждений на неупорядоченный коллектив акцепторов [18]. В качестве таковых здесь могут выступать ионы  $\text{Sm}^{3+}$  и поглощающие в видимой области спектра Ce-содержащие кластеры. Анализ кинетических кривых 3 и 4 на рис. 3 показал, что характеризующая скорость неэкспоненциального затухания люминесценции функция  $Y = \ln I(0)/I(t) - t/\tau_d$ , где  $I(0)$  и  $I(t)$  — интенсивности люминесценции в начальный (максимальная) и последующие моменты времени,  $\tau_d$  — постоянная дальней экспоненты, в обоих случаях является линейной

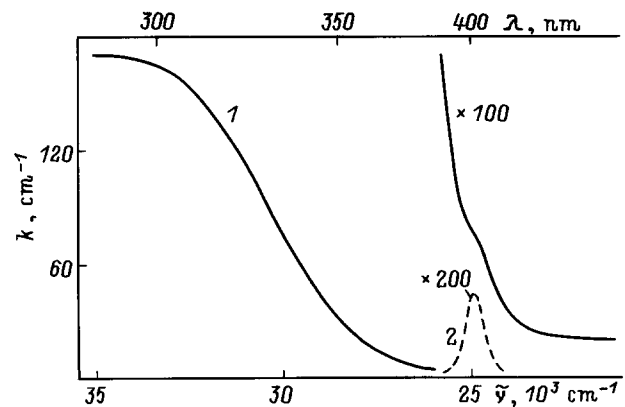


**Рис. 4.** Зависимость функции  $Y = \ln I(0)/I(t) - t/\tau_d$  от  $t^{1/2}$  для кинетики затухания люминесценции Ce–Sm-содержащего стекла.  $\lambda_{\text{exc}}$  (nm): 320 (2), 400 (1);  $\lambda_{\text{reg}}$  (nm): 615 (2), 650 (1).  $N_{\text{Sm}} = 0.4N_{\text{Ce}} = 8.0 \cdot 10^{18}$  ion/cm<sup>3</sup>.

в координатах  $t^{1/2}$  (рис. 4). Это свидетельствует о диполь-дипольном механизме взаимодействия донора и акцептора и позволяет по тангенсу угла наклона прямых 1 ( $\lambda_{\text{exc}} = 400$  nm) и 2 ( $\lambda_{\text{exc}} = 320$  nm) на рис. 4 к оси абсцисс определить макропараметры ферстеровского распада  $\gamma$ , которые составили 8 и  $45 \text{ s}^{-1/2}$  соответственно. Для выяснения связи рассматриваемой неэкспоненциальности с кросс-релаксационными взаимодействиями ионов  $\text{Sm}^{3+}$  нами были вычислены интегралы перекрытия [18] нормированных по площади спектров люминесценции ( $\lambda_{\text{exc}} = 320$  и 400 nm) и поглощения этих ионов в соактивированном стекле. Оказалось, что для Ce–Sm-центров имеет место увеличение искомого интеграла лишь на 10%. Этого явно недостаточно для наблюдаемого увеличения  $\gamma$  в 5.6 раза. Тем более такое увеличение  $\gamma$  невозможно при учете доминирующих в Ln-содержащих стеклах нерезонансных взаимодействий [19], так как доля квантов люминесценции Ce–Sm-центров, приходящаяся на спектральную область, соответствующую длинноволновой группе абсорбционных полос ионов  $\text{Sm}^{3+}$ , на 15% меньше, чем аналогичная доля квантов люминесценции Sm-центров. Поэтому наиболее вероятной причиной неэкспоненциальности затухания узкополосной люминесценции Ce–Sm-центров является безызлучательный перенос возбуждений на поглощающие в видимой области спектра Ce-содержащие кластеры. Очевидно, что в таком случае расстояние между указанными кластерами и ионами  $\text{Sm}^{3+}$  в Ce–Sm-центрах мало. Наоборот, слабое влияние этих кластеров на тушение люминесценции Sm-центров свидетельствует об их существенном пространственном размежевании. Что касается неэкспоненциальности затухания люминесценции ионов  $\text{Ce}^{3+}$  в одноактивированном стекле (кривая 6), то она обусловлена тушением отмеченными кластерами и неэквивалентностью локального окружения этих ионов [6]. Небольшое сокращение их  $\bar{\tau}$  для соактивированного стекла (кривая 7) подтверждает вывод о слабой эффективности сенсibilизации люминесценции ионов  $\text{Sm}^{3+}$  ионами  $\text{Ce}^{3+}$ .

Здесь следует отметить, что близкие значения  $\tau$  на дальней стадии экспоненциального затухания люминесценции ионов  $\text{Sm}^{3+}$  для обоих рассмотренных типов оптических центров (1.63 и 1.47 ms для образца, характеризующегося соответственно кривыми 3 и 4 на рис. 3) противоречат выводу о значительном ослаблении  $f-f$ -переходов этих ионов в Ce–Sm-центрах. По-видимому, существенно более медленный экспоненциальный участок на кинетической кривой узкополосной люминесценции последних действительно существует, однако его не удалось выделить из-за слабой интенсивности сигнала. Вместе с тем не исключено, что близость указанных значений  $\tau$  связана с миграцией возбуждений ионов  $\text{Sm}^{3+}$  от Ce–Sm-центров к Sm-центрам.

В заключение оценим концентрацию описанных Ce–Sm-центров. Очевидно, что она близка к величине произведения  $N_{\text{Ce}}$  на квантовый выход сенсibilизации люминесценции ионов  $\text{Sm}^{3+}$  ( $\eta$ ). Этот выход можно рассчитать путем сравнения интенсивностей "цериевой" и "самариевой" полос при 330 и 400 nm в спектрах поглощения и возбуждения сенсibilизированной люминесценции по формуле  $\eta = (\beta_{\text{Sm}} k_{\text{Sm}} dn_{\text{Ce}}/d\lambda)/(k_{\text{Ce}} dn_{\text{Sm}}/d\lambda)$ , где  $\beta$  — доля квантов, поглощенных ионами  $\text{Sm}^{3+}$ . Определяя входящие в приведенную формулу параметры для стекла с  $N_{\text{Sm}} = 0.4N_{\text{Ce}} = 8.0 \cdot 10^{18}$  ion/cm<sup>3</sup> по кривой 4 на рис. 2 и изображенному на рис. 5 интегральному (кривая 1) и выделенному из него известным методом [6,20] "самариевому" (кривая 2) спектрам поглощения, вполучаем  $\eta$  не менее 4%. В таком случае концентрация Ce–Sm-центров будет находиться на уровне  $0.8 \cdot 10^{18}$  ion/cm<sup>3</sup>, составляя 10% от  $N_{\text{Sm}}$ . Заметим, что это значение получено для стекла, активированного на стадии золь-коллоидной системы. Естественно, для активированного путем пропитки ксерогеля стекла с  $N_{\text{Sm}} = N_{\text{Ce}} = 3.5 \cdot 10^{19}$  ion/cm<sup>3</sup> (рис. 1) доля Ce–Sm-центров будет существенно выше, что и может являться причиной наблюдаемого снижения  $I_{\text{Sm}}$ .



**Рис. 5.** Спектр поглощения Ce–Sm-содержащего стекла (1) и его вычисленная компонента, обусловленная ионами  $\text{Sm}^{3+}$  (2).  $N_{\text{Sm}} = 0.4N_{\text{Ce}} = 8.0 \cdot 10^{18}$  ion/cm<sup>3</sup>.

Таким образом, показано, что самарий входит в кварцевые гель-стекла, спеченные при 1250°C, в трехзарядном состоянии. При этом подавляющая доля его ионов формирует оптические центры одного типа. Такие центры характеризуются слабым кросс-релаксационным взаимодействием ионов  $\text{Sm}^{3+}$  и значительной долей квантов ( $\sim 45\%$ ), излучаемых в "сверхчувствительном" электродипольном переходе  ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{9/2}$ . Соактивация Sm-содержащих стекол церием ведет к образованию на стадии зарастания пор нового типа оптических центров, которые включают соединенные мостиковым кислородом ионы  $\text{Sm}^{3+}$  и  $\text{Ce}^{4+}$ . Ионы  $\text{Sm}^{3+}$  в таких сложных центрах характеризуются в среднем более высокой локальной симметрией и эффективной сенсibiliзацией люминесценции фотовосстановленными ионами  $(\text{Ce}^{4+})^-$ . Кросс-релаксационные взаимодействия ионов  $\text{Sm}^{3+}$  в подсистеме этих центров слабы, однако тушение их люминесценции сравнительно эффективно из-за диполь-дипольного переноса возбуждений на поглощение в видимой области спектра Ce-содержащие кластеры. Присутствие в соактивированном стекле ионов  $\text{Ce}^{3+}$  слабо влияет на спектрально-люминесцентные характеристики оптических центров самария.

## Список литературы

- [1] *Перспектив фирмы "Kigre, Inc."*. Laser Pumping Chambers & Laser Cavity Filters. (1993). 12 p.
- [2] Г.Е. Малашкевич, В.И. Александров, А.Л. Блинов, М.А. Борик. Ас СССР № 1334624 (1987).
- [3] И.А. Жмырева, В.П. Колобков, Г.О. Карапетян, Е.Г. Бондаренко. ФПС **8**, 1, 67 (1968).
- [4] M.C. Farries, P.R. Morkel, J.E. Townsend. Proc. SPIE Int. Soc. Eng. (USA) **1171**, 271 (1990).
- [5] Э.Л. Демская, С.С. Пивоваров. ФХС **16**, 4, 605 (1990).
- [6] G.E. Malashkevich, E.N. Poddenezhny, I.M. Melnichenko, A.A. Boiko. J. Non-Cryst. Sol. **188**, 107 (1995).
- [7] G.E. Malashkevich, E.N. Poddenezhny, I.M. Melnichenko, V.E. Gaishun. In: Proc. 17th Int. Congress on Glass. Beijing (1995). V. 4. P. 320.
- [8] Г.Е. Малашкевич. Препринт Института физики АН БССР № 397. Минск (1982). 17 с.
- [9] С. Паркер. Фотолюминесценция растворов. Мир, М. (1972). С. 232.
- [10] А.Р. Силинь, А.Н. Трухин. Точечные дефекты и элементарные возбуждения в кристаллическом и стеклообразном  $\text{SiO}_2$ . Зинатне, Рига (1985). 244 с.
- [11] М.И. Гайдук, В.Ф. Золин, Л.С. Гайгерова. Спектры люминесценции европия. Наука, М. (1974). С. 59.
- [12] В.П. Колобков, П.И. Кудряшов, Г.А. Старостина, В.И. Широков. ФХС **5**, 3, 448 (1979).
- [13] В.К. Леко, О.В. Мазурин. Свойства кварцевых стекол. Наука, Л. (1985). С. 21.
- [14] W.T. Carnall, P.R. Fields, K. Rajnak. J. Chem. Phys. **49**, 4424 (1968).
- [15] Г.Е. Малашкевич, А.Г. Базылев, М.А. Борик, П.А. Горбунов. ФТТ **35**, 9, 2425 (1993).
- [16] В.И. Арбузов, М.Н. Толстой, М.А. Элертс, Я.С. Трохш. ФХС **13**, 4, 581 (1987).
- [17] Н.С. Полуэктов, Н.П. Ефрюшина, С.А. Гава. Определение микроколичеств лантаноидов по люминесценции кристаллофосфоров. Наук. думка, Киев (1976). С. 58.
- [18] Th. Forster. Z. Naturforsch. **4a**, 321 (1949).
- [19] А.Г. Аванесов, Т.Т. Басиев, Ю.К. Воронько, Б.И. Денкер, А.Я. Карасик, Г.В. Максимова, В.В. Осико, В.Ф. Писаренко, А.М. Прохоров. ЖЭТФ **77**, 5(11), 1771 (1979).
- [20] Г.Е. Малашкевич, Е.Н. Подденежный, И.М. Мельниченко, А.А. Бойко, Л.Г. Бражник. Опт. и спектр. **78**, 1, 84 (1995).