

УДК 535.37 : 535.343.2 : 538.915

© 1990

СОБСТВЕННОЕ ПОГЛОЩЕНИЕ И ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ МЕТАФОСФАТНЫХ СТЕКОЛ

В. Я. Грабовский, Я. Я. Дзенис, Н. С. Ковалева, М. Н. Голстой

Проведены исследования спектров поглощения, фото- и термостимулированной люминесценции, спектров возбуждения люминесценции стеклообразных метафосфатов. Исследованы метафосфаты разного состава, полученные в восстановительных и окислительных условиях. Установлено, что край фундаментального поглощения обусловлен переходами электрона в зонные локализованные состояния. Положение края УФ поглощения зависит от типа модификатора, для исследованных матриц он расположен в области 7.0—7.3 эВ. Найдено, что уровень подвижности электронов соответствует энергии 8.2 эВ выше валентной зоны. При облучении стекол светом с энергией квантов больше 8.2 эВ создаются делокализованные электронно-дырочные пары, снижается интенсивность фотолюминесценции и увеличивается сигнал фосфоресценции (ТСЛ). Показано, что собственная люминесценция фосфатных матриц связана с локализованными состояниями зон. Фотолюминесценция и фосфоресценция обусловлены одними и теми же излучательными переходами.

Энергетическая зонная структура и ширина запрещенной зоны определяют фундаментальные свойства твердых тел. Особенностью зонной структуры аморфных твердых тел по сравнению с кристаллами является наличие зонных локализованных состояний. Существование этих состояний в большой степени определяет отличие свойств и характеристик аморфных материалов, в частности стекол, от свойств и характеристик их кристаллических аналогов.

В многочисленных работах, например [1], были подробно изучены спектральные характеристики таких распространенных оксидных стекол, как силикатные. Были исследованы зонная структура этих стекол, также механизмы фотоионизации, фотопереноса и рекомбинации носителей заряда в чистых и активированных матрицах. Эти работы послужили научным фундаментом для разработки оптических материалов и волоконно-оптических устройств на основе силикатных стекол.

В последние годы широкое применение в качестве основ для создания различных оптических материалов находят фосфатные стекла [2]. Однако сведения об энергетической зонной структуре, о собственных спектральных характеристиках и фотохимических процессах в стеклообразных фосфатах практически отсутствуют.

Целью настоящей работы являлось исследование собственных спектральных характеристик простых фосфатных стекол и получение данных о ширине запрещенной зоны, энергии уровней подвижности носителей заряда, о положении края фундаментального поглощения в зависимости от состава стекла, а также исследование фотостимулированных процессов в фосфатных матрицах.

1. Методика эксперимента

В настоящей работе были исследованы неактивированные стекла метафосфатного состава: простые на основе щелочноземельных элементов и смешанные на основе щелочноземельных и щелочных элементов. Для по-

лучения стекол использовались реактивы марок «осч». Стекла были синтезированы как в окислительных, так и в восстановительных условиях. Окислительные условия обеспечивались бурлением расплава кислородом, восстановительные — добавлением угля в шихту. Для синтеза стекол использовались кварцевые и платиновые тигли. Образцы для измерений представляли собой плоскопараллельные пластинки толщиной 0.15—1.0 мм. Полировка образцов проводилась по обычной технологии алмазными порошками с использованием воды.

В работе были исследованы спектры отражения, поглощения, люминесценции и спектры возбуждения люминесценции стекол в области вакуумного ультрафиолета на оригинальных лабораторных установках.

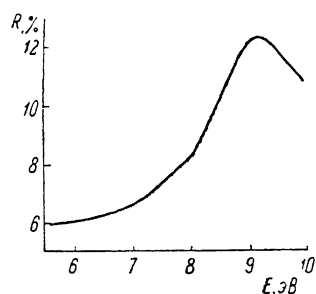


Рис. 1. Спектр отражения исследованных стекол.

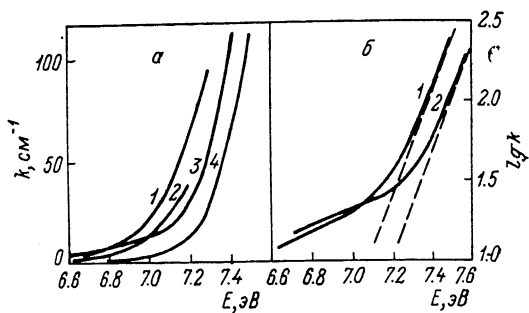


Рис. 2. Спектры поглощения стекол (а) и зависимость $\lg k(h\nu)$ (б) для стекла $\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5$ при температуре 300 (1) и 100 К (2).

а: 1 — $\text{BaO}-\text{P}_2\text{O}_5$, 2 — $0.3\text{Na}_2\text{O}-0.2\text{CaO}-0.5\text{P}_2\text{O}_5$,
3 — $\text{SrO}-\text{P}_2\text{O}_5$, 4 — $\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5$.

Измерения проводились при вакууме не хуже 10^{-6} мм рт. ст. Условия эксперимента позволяли проводить измерения в интервале температур от 50 до 300 К. Интенсивность света регистрировалась с помощью ФЭУ-106, работающего в режиме счета фотонов; в вакуумной области использовался преобразователь на основе салицилата натрия. Спектры возбуждения люминесценции исправлены с учетом спектральной зависимости интенсивности возбуждающего света.

2. Результаты эксперимента и их обсуждение

На рис. 1 представлен характерный спектр отражения исследованных метафосфатов. В спектре можно выделить участки с различной частотной зависимостью коэффициента отражения: область 7—8 эВ и область спектра более 8 эВ. Спектры всех исследованных стекол независимо от типа иона модификатора содержат максимум в области 9.0 эВ.

В спектрах поглощения всех исследованных стекол наблюдается резкое возрастание поглощения в области выше 7.0 эВ (рис. 2, а). Коэффициент поглощения в этой спектральной области экспоненциально зависит от частоты и спектр сдвигается в сторону высоких энергий при понижении температуры. Рассматриваемая высокоэнергетическая часть спектров поглощения не зависит от разных технологических условий и определяется составом стекла. Из рис. 2, а видно, что край поглощения сдвигается в сторону меньших энергий при замене модификаторов по ряду $\text{Ca}-\text{Sr}-\text{Ba}$ или при введении щелочных ионов в кальцевое стекло. При замене щелочного иона Na на K спектр также смещается в сторону меньших энергий. Следует отметить, что как вид, так и интенсивность низкоэнергетической части (< 7 эВ) спектров поглощения зависят от условий синтеза и чистоты исходных материалов.

При УФ возбуждении во всех исследованных метафосфатных стеклах наблюдается люминесценция, спектр которой состоит из широкой полосы

с максимумом 3.8 и полшириной 1.3 эВ (см. вставку к рис. 3, кривая 1). На рис. 3, 1 приведен спектр возбуждения этой люминесценции. Видно, что рассматриваемая люминесценция возбуждается в области 7.5 и 9.0 эВ. Максимум возбуждения в области 7.5 эВ зависит от типа иона модификатора и, так же как край УФ поглощения, смещается в сторону низких энергий в ряду стекол с модификаторами Ca—Sr—Ba.

Измерения люминесценции, проведенные при возбуждении линейно-поляризованным светом, показали, что в области возбуждения 7.0—7.6 эВ люминесценция также поляризована. Степень поляризации люминесценции в указанном энергетическом интервале возбуждения постоянна и составляет около 8.0 %. Направления электрического вектора люминесценции и возбуждения совпадают.

Кроме указанных характеристик, измерялась термостимулированная люминесценция (ТСЛ). Образец возбуждался монохроматическим УФ

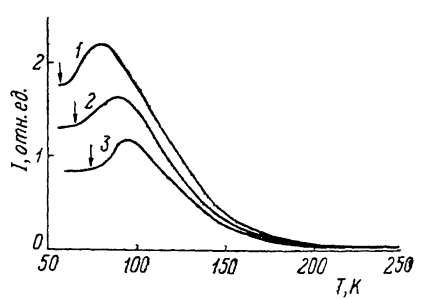
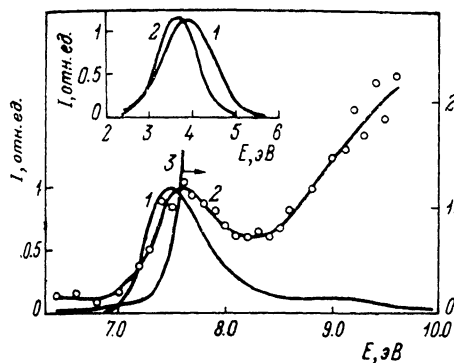


Рис. 3. Спектры возбуждения фотолуминесценции (1) и ТСЛ (2), спектр поглощения (3) стекла $\text{SrO}-\text{P}_2\text{O}_5$.

Рис. 4. Кривые ТСЛ стекла $\text{SrO}-\text{P}_2\text{O}_5$, возбужденного рентгеновским излучением, при температурах, отмеченных стрелками.

На вставке — спектры фотолуминесценции (1) и ТСЛ (2) стекла $\text{SrO}-\text{P}_2\text{O}_5$. Температура измерения 80 К.

или рентгеновским излучением при определенной температуре. После окончания фотооблучения образец нагревался с постоянной скоростью от температуры облучения до 300 К. Во время нагрева измерялась интенсивность люминесценции в зависимости от текущей температуры нагрева образца — кривая ТСЛ. Кривые ТСЛ образцов, облученных при различных температурах, приведены на рис. 4. Видно, что в исследованных интервалах температур кривая ТСЛ представлена одной широкой полосой. Положение максимума этой полосы зависит от температуры облучения образца: с увеличением температуры фотооблучения максимум высвечивания сдвигается в сторону высоких температур.

На рис. 3 (кривая 2) приведен спектр возбуждения ТСЛ, который представляет собой зависимость светосуммы ТСЛ от энергии квантов возбуждающего света. Измерения проводились по следующей методике. Образец облучался УФ светом с фиксированной энергией кванта при температуре 80 К. Число падающих квантов было постоянным. После прекращения облучения образец нагревался до 250 К, и в процессе нагрева регистрировалась интенсивность ТСЛ. Светосумма ТСЛ определялась как интеграл интенсивности термовысвечивания по всему температурному интервалу нагрева от 80 до 250 К. Подобное измерение давало точку на графике спектра возбуждения ТСЛ. Далее изменялась энергия квантов возбуждающего света и повторялся цикл облучения и последующего измерения термовысвечивания. Энергия квантов возбуждающего света изменялась от 6.0 до 10.0 эВ. В спектре возбуждения ТСЛ наблюдается максимум в области 7.5 эВ, в области больше 8.2 эВ наблюдается монотонное увеличение светосуммы ТСЛ с увеличением энергии кванта возбуждающего света.

Тот факт, что при энергии более 7.0 эВ спектр поглощения исследованных стекол не зависит от окислительно-восстановительных условий синтеза и материала тигля, позволяет рассматривать это поглощение как обусловленное матрицей стекла. Экспоненциальная зависимость коэффициента поглощения от частоты (рис. 2, б) согласуется с правилом Урбаха для собственного поглощения неупорядоченных твердых тел. Кроме того, сдвиг спектра УФ поглощения фосфатных стекол от температуры имеет такой же характер, как температурная зависимость собственного поглощения силикатных стекол [3]. В работе [3] было показано, что в отличие от кристаллов в стеклах при увеличении температуры край собственного поглощения сдвигается в сторону низких энергий без изменения угла наклона зависимости $\lg k(\nu)$. Подобная температурная зависимость характерна для собственного поглощения неупорядоченных твердых тел [4].

При фиксированной температуре единственным параметром, от которого зависит спектр собственного поглощения исследованных метафосфатных стекол, является вид ионов модификатора (рис. 2, а). В ряду стекол с модификаторами Ca—Sr—Ba наблюдается сдвиг УФ границы поглощения в сторону низких энергий приблизительно на 0.15 эВ. Введение ионов щелочных металлов в состав кальцевых стекол также приводит к сдвигу УФ границы поглощения в сторону низких энергий. Вероятно, эти результаты можно объяснить тем, что ионы модификаторов либо непосредственно участвуют в формировании уровней, переходы между которыми ответственны за собственное поглощение, либо существенно влияют на эти переходы.

Влияние ионов модификаторов на спектральные характеристики исследованных метафосфатных стекол согласуется с результатами теоретической работы [5], в которой был проведен расчет энергетических уровней фосфатных группировок в стекле методом молекулярных орбиталей. В этой работе показано, что верхние орбитали валентной зоны формируются в основном 2p-орбиталями кислорода, а нижние свободные орбитали зоны проводимости — в основном 3s-орбиталями фосфора. Введение щелочного иона в состав рассматриваемых группировок приводит к снижению энергии свободных орбиталей, которые в этом случае формируются s- и p-орбиталями щелочного иона и s-орбиталями фосфора. При этом в ряду щелочных ионов Li → K уменьшается энергия связи кислород—щелочной ион и энергия связи фосфор—мостиковый кислород. Уменьшение энергии связи должно проявиться как сдвиг собственного поглощения стекол в низкоэнергетическую сторону при замене модификатора в ряду Li → K, что совпадает с закономерностью, наблюдаемой нами экспериментально.

Приведенные выше экспериментальные и теоретические данные позволяют считать, что спектр поглощения при энергиях больше 7.0 эВ, зависящий только от состава стекла, соответствует собственному поглощению стеклообразных метафосфатных матриц. Найденные экспериментальные зависимости качественно соответствуют выводам, полученным при исследовании фосфатных матриц методом рентгеновской электронной спектроскопии (РЭС).

В работе [5] предполагалась эквивалентность связей ионов кислорода с фосфором в фосфатных группировках. Однако метод РЭС обнаруживает два «вида» ионов кислорода в фосфатной цепочке: ион «мостикового» кислорода — O_m —, связанный с двумя ионами фосфора, и ион кислорода — $O_{дв}$ —, связанный с одним ионом фосфора «двойной связью» [6, 7]. При введении щелочного или щелочноземельного иона в фосфатную матрицу наблюдается сигнал также от «немостикового» иона кислорода — $O_{нм}$ —, причем ионы кислорода $O_{нм}$ и $O_{дв}$ обладают меньшей энергией связи 1s-электрона, чем ионы O_m . При этом энергия связи 1s-электрона ионов $O_{нм}$ и $O_{дв}$ уменьшается в ряду стекол с модификаторами Li → Cs и Mg → Sr [7]. Зависимости, полученные в [6, 7], отражают изменение энергии внутренних 1s-электронов кислорода. В то же время фундаментальное поглощение матриц, исследованное в настоящей работе, определяется пере-

ходами валентных $2s$ -, $2p$ -электронов кислорода. Подобие зависимости энергии связи $1s$ -электронов кислорода [6, 7] и зависимости, наблюдаемой в настоящей работе, края УФ поглощения стеклообразных метафосфатов от вида модификатора позволяет сделать вывод о том, что исследованное собственное поглощение указанных матриц определяется валентными электронами иона кислорода $O_{им}$ и $O_{дв}$. При этом ответить на вопрос, формируется ли низкоэнергетический край собственного поглощения этих матриц переходами между уровнями кислорода $O_{им}$ и иона модификатора или между уровнями кислорода $O_{дв}$ и иона фосфора, затруднительно.

Как уже указывалось, при фотовозбуждении исследованных стекол светом с энергией квантов более 7.0 эВ наблюдается полоса люминесценции с максимумом 3.8 и полушириной 1.3 эВ. Спектр возбуждения рассматриваемой люминесценции состоит из двух максимумов — в области 7.5 и 9.0 эВ (рис. 3, кривая 1). Низкоэнергетическое «крыло» полосы возбуждения 7.5 эВ коррелирует со спектром собственного поглощения стекла того же состава. Измерения спектров возбуждения метафосфатов с различными ионами модификаторов в ряду $Ca-Sr-Ba$, проведенные на образцах одинаковой толщины, показывают сдвиг максимума возбуждения в области 7.5 эВ в сторону низких энергий. Этот результат согласуется с закономерностью сдвига края собственного поглощения в указанном ряду стекол. Эти экспериментальные факты свидетельствуют, что низкоэнергетическая часть спектра возбуждения и спектр собственного поглощения соответствуют одним и тем же центрам. Таким образом, можно сделать вывод, что наблюдаемая люминесценция возбуждается в результате собственных межзонных переходов матрицы стекла.

Природу максимума в спектре возбуждения в области 7.5 эВ можно рассматривать по аналогии с соответствующими спектрами в силикатных стеклах [8]. Поскольку при энергии квантов 7.5 эВ весь возбуждающий свет поглощается в образце, то спад в спектре возбуждения в области 7.5—8.5 эВ связан с уменьшением эффективности возбуждения люминесценции. Падение эффективности возбуждения при увеличении энергии квантов может быть обусловлено следующими механизмами: 1) увеличением вероятности ионизации возбужденных состояний и захвата освобожденных электронов ловушками матрицы; 2) увеличением вклада безызлучательных процессов в объеме и на поверхности. Существование первого механизма подтверждается тем, что во всем диапазоне возбуждения собственной фотолюминесценции возбуждается и ТСЛ (рис. 3, кривая 2). Если бы только этот механизм определял снижение фотолюминесценции в области 7.5—8.5 эВ, то на этом же участке наблюдался бы рост светосуммы ТСЛ. Однако оказывается, что сигнал ТСЛ также падает при увеличении энергии кванта от 7.5 до 8.2 эВ. Этот экспериментальный факт свидетельствует об увеличении вероятности безызлучательной релаксации возбуждения. Таким образом, падение эффективности возбуждения фотолюминесценции в области $h\nu > 7.5$ эВ действительно определяется указанными выше двумя физическими механизмами.

В области $h\nu > 8.5$ эВ интенсивность собственной фотолюминесценции остается 'низкой'. Незначительное увеличение интенсивности люминесценции наблюдается в области возбуждения 9.0 эВ. Эта величина энергии хорошо коррелирует со спектрами отражения, в которых также наблюдается максимум в области 9.0 эВ (рис. 1). По-видимому, изменения в спектре возбуждения фотолюминесценции в области 8.4—10.0 эВ связаны с изменением плотности состояний в зоне проводимости и валентной зоне, а максимум в области 9.0 эВ соответствует максимуму плотности этих состояний.

На то, что полоса 9.0 эВ связана с фосфатными группировками, указывают результаты работ по исследованию энергии связи электронов в различных фосфатных соединениях. Действительно, как следует из расчетов [5, 9], ширина запрещенной зоны 9.0—10.0 эВ определяется энергией связи электронов на валентных орбиталях комплексов $(PO_4)^{3-}$.

Кроме того, величина энергии 9.0 эВ согласуется с низкоэнергетическим максимумом в спектре рентгеновской фотоэмиссии фосфатных кристаллов, который определяется переходами с верхних валентных орбиталей фосфатных группировок [10]. Следует отметить, что в наших экспериментах также не наблюдалось влияния ионов модификаторов на положение максимума 9.0 эВ как в спектрах отражения, так и в спектрах возбуждения люминесценции.

Сопоставляя спектры возбуждения ТСЛ и фотолюминесценции (рис. 3), можно отметить одинаковый характер зависимости интенсивности ТСЛ и фотолюминесценции от энергии возбуждающего кванта в области 7.0–8.2 эВ. Подъем интенсивности ТСЛ в низкоэнергетической области свидетельствует об увеличении вероятности ионизации с увеличением энергии возбуждающего кванта; последующий спад определяется, как и в случае фотолюминесценции, увеличением безызлучательной рекомбинации электронов в объеме и на поверхности.

Отличие спектра возбуждения ТСЛ в области $h\nu > 8.2$ эВ от спектра возбуждения фотолюминесценции связано с иной природой формирования сигнала ТСЛ по сравнению с фотолюминесценцией. Свечение при нагревании предварительно облученного образца предполагает первоначальный захват электронов ловушками матрицы. Увеличение светосуммы ТСЛ при возбуждении квантами с энергией $h\nu > 8.2$ эВ означает, что резко возрастает число электронов, захваченных ловушками. Этот экспериментальный факт может объясняться увеличением как вероятности ионизации электронов из возбужденных состояний, так и вероятности захвата этих электронов ловушками.

Как известно, в неупорядоченных твердых телах энергетические зоны формируются локализованными и делокализованными состояниями [4]. Границе между этими состояниями в зоне проводимости соответствует энергия подвижности E_c . При энергии возбуждения, меньшей E_c , может происходить туннельная ионизация возбужденных состояний, а при энергии возбуждения, большей E_c , происходит надбарьерная ионизация, электрон попадает в область делокализованных состояний. При этом вероятность надбарьерной ионизации существенно больше вероятности туннельной ионизации. Кроме того, чем больше энергия возбуждающего кванта, тем больше кинетическая энергия и длина свободного пробега электрона в зоне проводимости. Это приводит к увеличению вероятности захвата свободных электронов ловушками. Таким образом, при энергии возбуждения выше уровня подвижности начинают играть роль факторы, приводящие к увеличению числа захваченных электронов. Исходя из этих рассуждений, подъем сигнала ТСЛ в области возбуждения $h\nu > 8.2$ эВ, естественно, объясняется тем, что это возбуждение соответствует области делокализованных состояний зоны проводимости. Согласно такой трактовке, уровень подвижности электрона в исследованных стеклах лежит выше потолка валентной зоны на 8.2 эВ, а меньшие энергии соответствуют области локализованных состояний. Следует отметить, что энергия границы подвижности 8.2 эВ близка ширине запрещенной зоны метафосфатных кристаллов аналогичного состава [11], что обычно может рассматриваться как свидетельство подобия структуры ближнего порядка кристаллической и стеклообразных матриц.

Термическое освобождение электронов и их последующая излучательная рекомбинация приводят к появлению фосфоресценции (сигнала ТСЛ), спектр которой близок к спектру фотолюминесценции (рис. 3, вставка). Тот факт, что спектры ТСЛ и фотолюминесценции практически не зависят от энергии возбуждения и близки по спектральному составу, позволяет предполагать, что независимо от энергии возбуждения и времени послесвечения высвечиваются одни и те же уровни. Небольшие различия спектров в коротковолновой части естественно объяснить дисперсией энергий излучательных уровней в разупорядоченной матрице.

Чтобы выяснить, происходит ли при поглощении света прямое возбуждение излучающего центра или осуществляется передача энергии

к нему, были проведены исследования поляризованной люминесценции. Для этого люминесценция возбуждалась линейно-поляризованным светом в области 7.0—7.6 эВ. Оказалось, что при этом люминесценция также поляризована (степень поляризации 8.0 %, направления поляризации люминесценции и возбуждающего света совпадают). Этот результат означает, что возбуждение в области 7.0—7.6 эВ и люминесценция осуществляются в одном и том же центре, т. е. процесс является внутрицентровым.

Ранее был сделан вывод, что низкоэнергетическая область спектра возбуждения $h\nu < 8.2$ эВ и соответственно спектра поглощения исследованных стекол обусловлена зонными локализованными состояниями. Существование поляризованной люминесценции подтверждает этот вывод и свидетельствует о том, что наблюдаемое излучение также связано с локализованными состояниями. Таким образом, исследованные собственное поглощение и люминесценция метафосфатных стекол обусловлены локализованными зонными состояниями. Результаты экспериментов позволяют полагать, что собственная люминесценция и поглощение определяются одними и теми же структурными группировками фосфатной матрицы. Вероятно, эти же структурные группировки являются центрами излучательной рекомбинации электронов при фосфоресценции.

Изложенный материал позволяет сделать следующие выводы.

1. Край фундаментального поглощения исследованных метафосфатных стекол обусловлен переходами электрона в зонные локализованные состояния матрицы и расположен в области 7.0—7.3 эВ.

2. Ширина запрещенной зоны исследованных метафосфатов зависит от вида катиона-модификатора — уменьшается с увеличением напряженности поля катиона.

3. Уровень подвижности электронов в метафосфатных стеклах соответствует энергии 8.2 эВ выше состояний валентной зоны, что приблизительно на 1.0 эВ больше, чем в простых силикатных стеклах.

4. Как собственная фотолюминесценция, так и фосфоресценция метафосфатных стекол обусловлены излучательными переходами между локализованными состояниями зоны проводимости и валентной зоны.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Силинь А. Р., Трухин А. Н. Точечные дефекты и элементарные возбуждения в кристаллическом и стеклообразном SiO_2 . Рига, 1985. С. 244.
- [2] Алексеев Н. Е., Гапонцев В. П., Жаботинский М. Е. и др. Лазерные фосфатные стекла. М., 1980. С. 352.
- [3] Глебов Л. Б., Толстой М. Н. // Физ. и хим. стекла, 1975. Т. 1. № 1. С. 239—242.
- [4] Мотт Н., Дэвис Э. Электронные процессы в некристаллических веществах. М., 1982. Т. 1. С. 368.
- [5] Палванов В. П., Слепухин В. К., Шульгин Б. В., Гаврилов Ф. Ф., Васильев И. А. // Физ. и хим. стекла. 1980. Т. 6. № 6. С. 658—662.
- [6] Gresch R., Muller-Warmuth W. // J. Non-Cryst. Sol. 1979. V. 34. N 1. P. 127—136.
- [7] Bruckner R., Chun H. U., Goretzki H., Sammet M. // J. Non-Cryst. Sol. 1980. V. 42. N 1—3. P. 49—60.
- [8] Трухин А. Н., Савельев В. Л., Глебов Л. Б., Толстой М. Н. // Физ. и хим. стекла. 1979. Т. 5. № 6. С. 702—706.
- [9] Weber J. // Chem. Phys. Lett. 1976. V. 40. N 2. P. 275—278.
- [10] Nefedov V. I., Buslaev Ju. A. // J. Electron Spectr. 1975. V. 6. N 3. P. 221—229.
- [11] Савихина Т. И. // Тр. ИФА АН ЭССР. 1972. В. 40. С. 24—52.

Государственный оптический институт
им. С. И. Вавилова
Ленинград

Поступило в Редакцию
6 марта 1990 г.