

Влияние серебра на люминесценцию Sm^{3+} в „аэросильных“ кварцевых стеклах

© Г.Е. Малашкевич, А.В. Семченко*, А.А. Суходола, А.П. Ступак, А.В. Суходолов, Б.В. Плющ*, В.В. Сидский*, Г.А. Денисенко**

Институт физики Национальной академии наук Белоруссии,
220070 Минск, Белоруссия

* Гомельский государственный университет им. Ф. Скорины,
246699 Гомель, Белоруссия

** Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова Российской академии наук,
117333 Москва, Россия

E-mail: g.malashkevich@ifanbel.bas-net.by

(Поступила в Редакцию 6 декабря 2007 г.)

Обнаружено, что при введении Ag в полученные оригинальным золь-гель методом Sm-содержащие кварцевые стекла образуются сложные оптические центры, включающие наряду с ионами самария также простые и/или сложные ионы серебра. Такие центры характеризуются эффективной сенсбилизацией люминесценции Sm^{3+} ионами Ag^+ , $(\text{Ag}_2)^+$ и $(\text{Ag}^+)_2$, которая по крайней мере в центрах $\text{Sm}^{3+}-\text{Ag}^+$ осуществляется по обменному механизму. Одновременно с формированием Sm-Ag-центров происходит увеличение концентрации немолекулярного кислорода, препятствующего восстановлению ионов серебра водородом, а образующиеся при таком восстановлении в небольшой концентрации наночастицы серебра являются эффективным тушителем люминесценции из соответствующих возбужденных состояний Sm^{3+} .

PACS: 78.55.Qr, 78.67.Bf, 81.20.Fw, 81.40.Tv

1. Введение

Как известно, ионы Sm^{3+} и Sm^{2+} в оксидных матрицах могут проявлять интенсивную люминесценцию в видимой области спектра при переходах из состояний $^4G_{5/2}$ и 5D_0 соответственно [1,2]. Кроме того, ионы Sm^{3+} характеризуются отсутствием приходящегося на область потенциальных лазерных переходов наведенного поглощения из метастабильного состояния, а ионы Sm^{2+} способны эффективно окисляться при возбуждении в переходе $^6H_{5/2} \rightarrow ^5D_0$. Это позволяет рассматривать их в качестве подходящих активаторов соответственно для лазеров видимого диапазона [3] и для оптических носителей сверхплотной информации [4]. Вместе с тем при использовании этих ионов в указанном качестве имеются и существенные недостатки. Например, для ионов самария характерны весьма слабоинтенсивные „рабочие“ полосы поглощения. Представляется, что в определенной степени этот недостаток можно минимизировать путем использования подходящего сенсбилизатора люминесценции либо описанного в ряде публикаций (см. например, [5–7]) эффекта увеличения вероятности оптических переходов активатора вблизи металлических наночастиц для спектральных полос, совпадающих с полосой поверхностного плазмонного поглощения. Следует заметить, что предпринятая нами недавно попытка [8] выявить такой эффект в пленках системы $\text{GeO}_2-\text{Eu}_2\text{O}_3-\text{Au}$ успехом не увенчалась. Не удалось его обнаружить и для пленок $\text{GeO}_2-\text{Eu}_2\text{O}_3-\text{Ag}$ [9] — весь прирост интенсивности люминесценции ионов Eu^{3+} обеспечивался за счет эффективной сенсбилизации ее ионами серебра и расположенными на поверхно-

сти его наночастиц олигомерными кластерами $(\text{Ag}_n)^{m+}$. Естественно, такие сенсбилизаторы могут оказаться эффективными и для ионов Sm^{3+} . Кроме того, наиболее интенсивная абсорбционная полоса $^6H_{5/2} \rightarrow ^6P_{3/2}$ ($\lambda \approx 400 \text{ nm}$) этих ионов в видимой области спектра [1] находится в резонансе с полосой поверхностного плазмонного поглощения наночастиц $(\text{Ag}^0)_n$ в кварцевых гель-стеклах. Поэтому в настоящей работе последние и были выбраны в качестве матрицы-хозяина, что позволяет рассмотреть при легировании их Sm и Ag как сенсбилизацию люминесценции редкоземельного активатора ионами серебра, так и влияние серебряных наночастиц на интенсивности оптических переходов этого активатора. Одновременно мы попытались выяснить особенности инкорпорации серебра в такие стекла.

2. Материалы и методика эксперимента

Экспериментальные образцы были синтезированы из аэросила (ультрадисперсного SiO_2) с „диаметром“ зерна $\sim 300 \text{ nm}$ экспрессным золь-гель методом, позволяющим в течение светового дня получать из исходного раствора тонкие (толщина $h \leq 2 \text{ mm}$) кварцевые пластины. Процесс синтеза включал диспергирование аэросила в водном растворе, формирование ксерогеля, сушку и спекание на воздухе при $T \approx 1240^\circ\text{C}$. Активация образцов осуществлялась путем пропитки ксерогелей водно-спиртовыми растворами азотно-кислых солей серебра и самария с концентрацией 0.01 и 1 mass.% соответственно. Часть синтезированных таким образом стекол

впоследствии термообрабатывалась в водороде при различных температурах T_{ann} .

Спектры светоослабления (ССО) регистрировались на спектрофотометре Cary-500 и представлялись в виде зависимости оптической плотности от длины волны λ . Стационарные спектры люминесценции (СЛ) и ее возбуждения (СВЛ) регистрировались на спектрофлуориметре СФЛ-1211А, исправлялись с учетом спектральной чувствительности системы регистрации и распределения спектральной плотности возбуждающего излучения соответственно, нормировались и представлялись в виде зависимости числа квантов (люминесценции либо возбуждения) на единичный интервал длин волн $dN/d\lambda$ от λ .

Кинетика и „мгновенные“ спектры люминесценции исследовались с помощью автоматизированного лазерного спектрометра при возбуждении пятой и четвертой гармониками моноимпульсного неодимового лазера ($\lambda = 213$ и 266 nm соответственно, длительность импульса ≈ 10 ns). Исследуемое излучение выделялось решеточным монохроматором МСД-1, а его регистрация осуществлялась фотоэлектрическим методом с помощью аналого-цифрового преобразователя с последующим выводением данных на компьютере. При регистрации мгновенных спектров накопление сигнала осуществлялось в течение $5 \mu s$ с различной длительностью задержки t_{del} относительно возбуждающего импульса, такие спектры также исправлялись с учетом спектральной чувствительности системы регистрации. Минимальное значение постоянной цепи регистрации составляло ≈ 60 ns. Все спектральные измерения выполнены при температуре $T = 298$ K.

3. Экспериментальные результаты

На рис. 1 изображены ССО Ag-, Sm- и Sm–Ag-содержащих стекол различной толщины. Здесь же для сравнения приведен и ССО нелегированного стекла (кривая 1). Как видно, для спеченного на воздухе Ag-содержащего стекла при $\lambda \geq 200$ nm регистрируется лишь длинноволновая часть интенсивностей УФ-полосы (кривая 2). Для Sm-содержащего стекла в этой же области спектра наблюдается менее интенсивная полоса (кривая 3). Интенсивность УФ-полосы светоослабления соактивированного стекла (кривая 4) также уступает интенсивности соответствующей полосы Ag-содержащего стекла, имеются различия и в форме контуров этих полос. Отжиг Ag-содержащего стекла в водороде при $T_{ann} = 950^\circ C$ в течение $t_{ann} = 30$ min ведет к появлению интенсивной узкой полосы при $\lambda \sim 400$ nm (кривая 5). Для соактивированного стекла с $T_{ann} = 800^\circ C$ также появляется подобная полоса с максимумом при $\lambda \approx 392$ nm, однако ее интенсивность во много раз слабее (кривая 6). Увеличение T_{ann} до $950^\circ C$ (кривая 7) и $1200^\circ C$ (кривая 8) сопровождается значительным ослаблением этой полосы и длинноволновым смещением ее максимума соответственно на 5 и 20 nm.

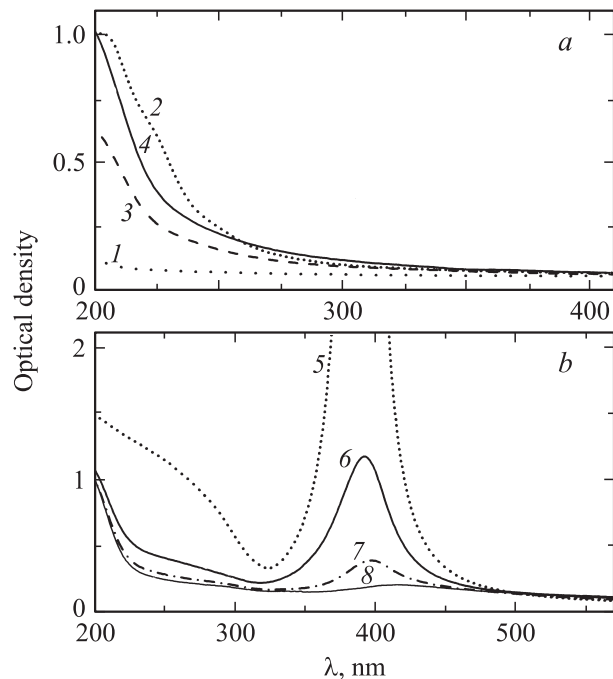


Рис. 1. Спектры светоослабления нелегированного (1), Ag- (2, 5), Sm- (3) и Sm–Ag-содержащих (4, 6–8) стекол, спеченных на воздухе (a) и дополнительно отожженных в водороде (b). T_{ann} , $^\circ C$: 6 – 800, 5, 7 – 950, 8 – 1200. $t_{ann} = 30$ min. h , mm: 5 – 0.17, 2–4 – 0.30, 1, 6–8 – 0.50.

На рис. 2, a–c изображены стационарные СЛ Ag- и Sm–Ag-содержащих стекол, нормированные к максимальной интенсивности. Видно, что в спектре спеченного на воздухе Ag-содержащего стекла при длине волны возбуждения $\lambda_{exc} = 260$ nm присутствует относительно широкая УФ-полоса с максимумом при $\lambda \approx 360$ nm, с длинноволновой стороны к которой примыкает еще более широкая, но менее интенсивная полоса (кривая 1). При $\lambda_{exc} = 220$ nm для этого стекла происходит увеличение относительной интенсивности УФ-полосы, сопровождающееся ее сужением и небольшим (≈ 7 nm) коротковолновым смещением максимума (кривая 2). В спектре соактивированного стекла при $\lambda_{exc} = 260$ nm (кривая 3) появляется серия относительно узких полос в желто-красной области спектра, обусловленных переходами из состояния $^4G_{5/2}$ ионов Sm^{3+} [1], и наблюдается многократное ослабление относительной интенсивности характерных для Ag-содержащего стекла широких полос, которое сопровождается заметным (≈ 10 nm) коротковолновым сдвигом УФ-полосы. При $\lambda_{exc} = 220$ nm это стекло люминесцирует главным образом в области $f-f$ переходов Sm^{3+} , а широкие полосы в его спектре еще более ослабляются (кривая 4). СЛ соактивированного стекла, полученный при непосредственном возбуждении редкоземельного активатора ($\lambda_{exc} = 400$ nm), отличается формой спектральных полос и долей испускаемых в них квантов (кривая 5). Заметим, что данный СЛ отличается от спектра Sm-содержащего стекла при идентичном воз-

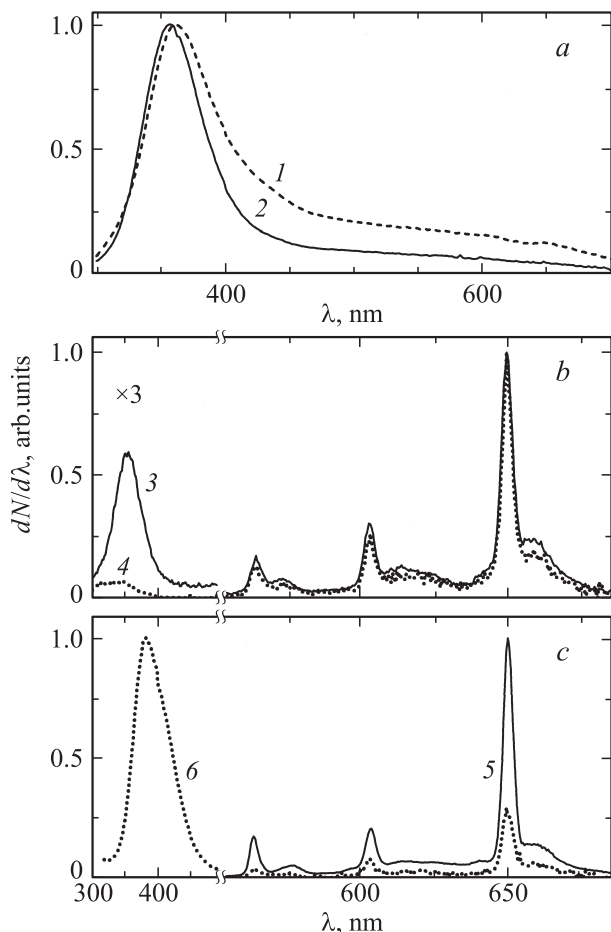


Рис. 2. Спектры люминесценции Ag- (1, 2) и Sm-Ag-содержащих (3–6) стекол, спеченных на воздухе (1–5) и отожженных в водороде (6). λ_{exc} , nm: 2, 4 — 220, 1, 3, 6 — 260, 5 — 400. $\Delta\lambda_{\text{exc}} = 4$ nm, $\Delta\lambda_{\text{mon}} = 2$ nm. $T_{\text{ann}} = 950^\circ\text{C}$.

буждения лишь более высокой (приблизительно на 30%) пиковой интенсивностью спектральной компоненты при $\lambda \approx 660$ nm. Отжиг в водороде ($T_{\text{ann}} = 950^\circ\text{C}$) ведет к исчезновению люминесценции Ag-содержащего стекла, но практически не отражается на спектре люминесценции Sm-содержащего стекла (эти спектры на рис. 2 не приведены). Такой же отжиг соактивированного стекла приводит при $\lambda_{\text{exc}} = 260$ nm к многократному увеличению относительной интенсивности широкой УФ-полосы, ее существенному (≈ 25 nm) длинноволновому смещению и заметному (в 1.1 раза) уширению (кривая 6), а также к снижению относительной интенсивности спектральной компоненты при $\lambda \approx 660$ nm до уровня, характерного для кривой 5. При $\lambda_{\text{exc}} = 400$ nm интенсивность люминесценции ионов Sm^{3+} в отожженном в водороде соактивированном стекле снижается приблизительно в 3.5 раза, в то время как при $\lambda_{\text{exc}} = 220$ nm интенсивность их люминесценции и ее спектр от такого отжига практически не зависят. Что касается неактивированного стекла, то интенсивность его люминесценции оказалась по крайней

мере на два порядка ниже, чем для Ag-содержащего, и по этой причине соответствующий СЛ не приведен.

На рис. 3 изображены мгновенные СЛ спеченных на воздухе Ag- и Sm-Ag-содержащих стекол, измеренные при $\lambda_{\text{exc}} = 266$ nm. Как видно, при $t_{\text{del}} = 0$ в спектре Ag-содержащего стекла (рис. 3, а) присутствует интенсивная УФ-полоса с максимумом при $\lambda \approx 320$ nm и плечом при $\lambda \approx 360$ nm, а также можно четко различить слабоинтенсивные полосы при $\lambda \approx 430$ и 630 nm (кривая 1). С увеличением t_{del} до $1 \mu\text{s}$ (кривая 2) и $100 \mu\text{s}$ (кривая 3) для этого стекла сначала имеет место исчезновение коротковолновой и длинноволновой полос, а затем существенное (с 365 и 375 nm) смещение барицентра оставшейся УФ-полосы, исчезновение следов полосы при $\lambda \approx 430$ nm и появление широкой полосы при $\lambda \approx 540$ nm. Для соактивированного стекла (рис. 3, б) при $t_{\text{del}} = 0$ в СЛ выделяются интенсивные полосы при $\lambda \approx 370$ и 500 nm и более слабые при $\lambda \approx 320$ и 620 nm (кривая 1). При $t_{\text{del}} = 1 \mu\text{s}$ имеет место исчезновение полос при $\lambda \approx 320$, 500 и 620 nm, коротковолновой сдвиг барицентра интенсивной УФ-полосы до $\lambda \approx 360$ nm и появление слабоинтенсивной полосы при $\lambda \approx 660$ nm (кривая 2). Увеличение t_{del} до $100 \mu\text{s}$ ведет к значительному ослаблению УФ-полосы, появлению широкой полосы при $\lambda \approx 550$ nm и интенсивных узких полос, обусловленных ионами Sm^{3+} (кривая 3).

На рис. 4 изображены стационарные СВЛ Ag-, Sm-Ag- и Sm-содержащих стекол. Спектры на рис. 4, а нормированы к максимальной интенсивности, а на рис. 4, б — к интенсивности полосы ${}^6H_{5/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ ($\lambda \approx 485$ nm), лежащей за пределами плазмонной полосы $(\text{Ag}^0)_n$. Видно, что УФ-полосе люминесценции спеченного на воздухе Ag-содержащего стекла

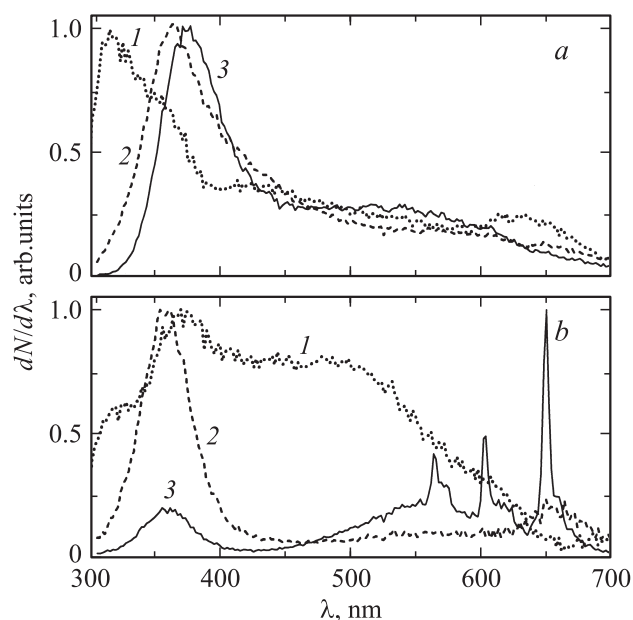


Рис. 3. Мгновенные спектры люминесценции спеченных на воздухе Ag- (а) и Sm-Ag-содержащих (б) стекол. $\lambda_{\text{exc}} = 266$ nm. t_{del} , μs : 1 — 0, 2 — 1, 3 — 100.

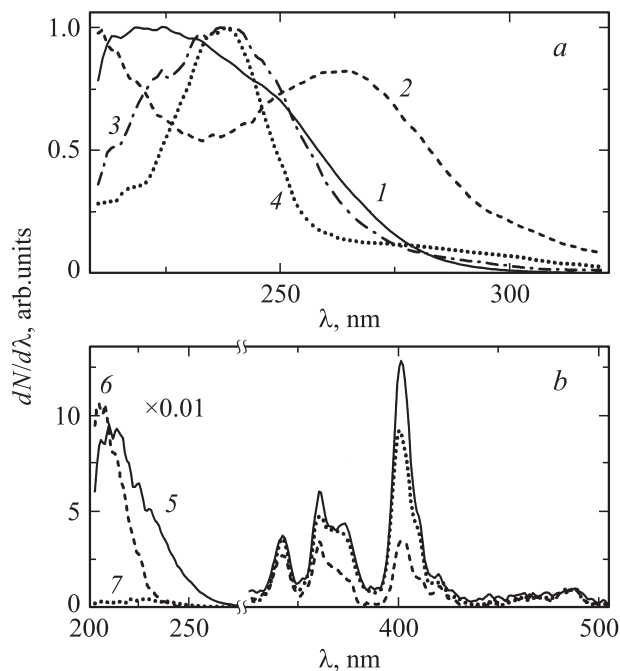


Рис. 4. Спектры возбуждения люминесценции Ag- (1, 2), Sm-Ag- (3–6) и Sm-содержащих (7) стекол, спеченных на воздухе (1–7) и отожженных в водороде (4, 6). $T_{\text{ann}} = 950^\circ\text{C}$, $t_{\text{ann}} = 3\text{ h}$. $\lambda_{\text{мон}}$, nm: 1, 3, 4 — 360, 2 — 520, 5–7 — 650.

(длина волны регистрации $\lambda_{\text{мон}} = 360\text{ nm}$) в СВЛ соответствует широкая полоса с максимумом при $\lambda \approx 225\text{ nm}$ (кривая 1), а длинноволновой полосе люминесценции ($\lambda_{\text{мон}} = 520\text{ nm}$) — полосы при $\lambda \approx 270\text{ nm}$ и $\lambda \leq 200\text{ nm}$ (кривая 2). Дополнительное легирование этого стекла самарием ведет при регистрации в УФ-полосе люминесценции к существенному длинноволновому смещению максимума полосы возбуждения (кривая 3), а его отжиг в водороде — приблизительно к двукратному сужению данной полосы (кривая 4). СВЛ соактивированного стекла при $\lambda_{\text{мон}} = 650\text{ nm}$ включает ряд слабоинтенсивных и относительно узких полос в области 330–500 nm и интенсивную широкую полосу с максимумом при $\lambda \approx 215\text{ nm}$ (кривая 5). Отжиг этого стекла в водороде ведет к значительному ослаблению относительной интенсивности узких полос при $\lambda < 430\text{ nm}$ и длинноволновой части широкой УФ-полосы возбуждения (кривая 6). Для Sm-содержащего стекла при $\lambda_{\text{мон}} = 650\text{ nm}$ (кривая 7) наблюдаются заметное отличие относительных интенсивностей узких полос от их интенсивностей в СВЛ соактивированного стекла и во много раз более слабая эффективность возбуждения в широкой УФ-полосе.

На рис. 5 изображена кинетика люминесценции Ag- и Sm-Ag-содержащих стекол. Видно, что затухание люминесценции Ag-содержащего стекла в УФ-полосе ($\lambda_{\text{мон}} = 360\text{ nm}$) при $\lambda_{\text{exc}} = 213\text{ nm}$ (рис. 5, а) происходит по неэкспоненциальному закону (кривая 1). Средняя длительность этого процесса $\bar{\tau}$ за пределами непод-

дающегося анализу быстрого начального участка (его $\bar{\tau}$ меньше постоянной цепи регистрации) составляет $\sim 15.6\text{ }\mu\text{s}$. Для соактивированного стекла при идентичных условиях возбуждения и регистрации (кривая 2) доля квантов, излучаемых на быстром начальном участке, заметно уменьшается, а значение $\bar{\tau}$ за его пределами незначительно увеличивается (до $17.5\text{ }\mu\text{s}$). При регистрации люминесценции в широкой длинноволновой полосе ($\lambda_{\text{мон}} = 520\text{ nm}$) и $\lambda_{\text{exc}} = 266\text{ nm}$ (рис. 5, б) на кинетических кривых обоих стекол также имеется быстрый начальный участок. Однако если для Ag-содержащего стекла (кривая 3) значение $\bar{\tau}$ для такого участка меньше постоянной цепи регистрации, то для соактивированного стекла (кривая 4) $\bar{\tau} \approx 3.0\text{ }\mu\text{s}$ (см. вставку на рис. 5, б). Эти стекла существенно различаются также характером и скоростями затухания люминесценции за пределами начального участка ($\bar{\tau} \approx 16$ и $40\text{ }\mu\text{s}$ для кривых 3 и 4 соответственно). Затухание люминесценции соактивированного стекла при регистрации в области $f-f$ -полос ионов Sm^{3+} (рис. 5, в, $\lambda_{\text{мон}} = 650\text{ nm}$) и $\lambda_{\text{exc}} = 213\text{ nm}$ за пределами быстрого начального участка происходит практически по экспоненциальному закону с $\tau \approx 1.64\text{ ms}$ (кривая 5). Эта величина в пределах

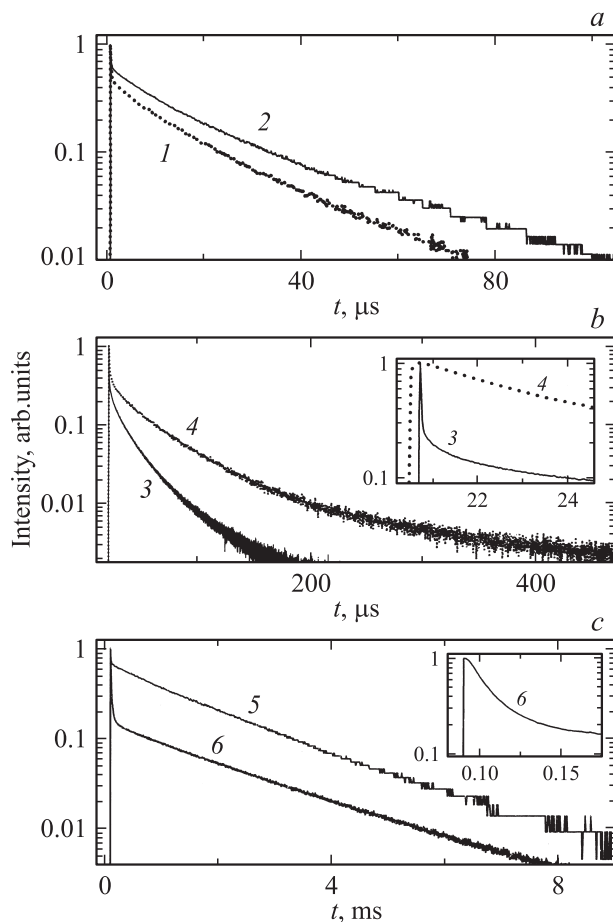


Рис. 5. Кинетика люминесценции Ag- (1, 3) и Sm-Ag-содержащих (2, 4–6) стекол. $\lambda_{\text{exc}} = 213$ (а и кривая 5) и 266 nm (б и кривая 6). $\lambda_{\text{мон}}$, nm: а — 360, б — 520, в — 650.

ошибки эксперимента совпадает с постоянной дальней стадии затухания люминесценции Sm-содержащего стекла ($\tau \approx 1.57$ ms). При $\lambda_{\text{exc}} = 260$ nm (кривая 6) постоянная дальней стадии затухания увеличивается до 2.0 ms, а значение τ на начальном участке (см. вставку на рис. 5, c) — до 0.014 ms.

4. Обсуждение результатов

Как известно [9–14], серебро может входить в стекло-видные матрицы в виде простых Ag^+ , парных $(\text{Ag}^+)_2$ и $(\text{Ag}_2)^+$ и более сложных $(\text{Ag}_n)^{m+}$ -ионов, полосы поглощения и люминесценции которых приходятся на УФ- и видимую область спектра и могут заметно смещаться в зависимости от состава и структуры стекла. Причем наиболее коротковолновым положением этих полос характеризуются ионы Ag^+ , для которых в свободном состоянии возбужденные энергетические уровни приходятся на 46 046 (217.17) (1D_2), 43 739 (228.63) (3D_1), 40 741 (245.45) (3D_2) и 39 163 cm^{-1} (255.34 nm) (3D_3) соответственно [15,16]. Возможна, особенно при малой концентрации в стекле немостикового кислорода, преимущественная инкорпорация серебра и в виде изолированных атомов [17], поглощающих в относительно узкой полосе при $\lambda \approx 360$ nm [18]. При соответствующих условиях ионы серебра в стекле обычно легко восстанавливаются с агрегацией в металлические наночастицы, характеризующиеся интенсивной полосой поверхностного плазмонного поглощения с максимумом в области $\lambda \approx 390$ –450 nm.

Отсутствие в ССО (рис. 1) спеченных на воздухе Ag- и Ag–Sm-содержащих стекол полос при $\lambda \approx 360$ и 400 nm (см. кривые 2 и 4) согласно изложенной выше информации позволяет полагать, что подавляющая доля серебра находится в ионной форме. Причем существенное изменение контура регистрируемой части УФ-полосы при введении идентичных концентраций Ag в нелегированное и Sm-содержащее стекла свидетельствует о различной структуре формирующихся в них оптических центров серебра. Появление интенсивной плазмонной полосы в спектре отожженного в водороде Ag-содержащего стекла (рис. 1, кривая 5) указывает на эффективное восстановление ионов серебра до атомарного состояния с образованием металлических наночастиц. Во много раз менее эффективное восстановление ионов серебра в соактивированных стеклах можно было бы связать с конкурирующим влиянием ионов самария. Однако, судя по отсутствию в СЛ наиболее интенсивной полосы люминесценции $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ ($\lambda \approx 682$ nm) ионов Sm^{2+} (рис. 2, кривая 6), эффективность восстановления ионов Sm^{3+} до двухзарядного состояния является ничтожной. Поэтому логично предположить, что в таком стекле образуются сложные оптические центры, включающие ионы самария и серебра, структура которых препятствует взаимодействию водорода с этими ионами. Уменьшение интенсивности

и длинноволновое смещение плазмонной полосы наночастиц $(\text{Ag}^0)_n$, которые в небольшой концентрации все же образуются в этом стекле при его отжиге в водороде, с увеличением $T_{\text{анн}}$ (ср. кривые 6–8 на рис. 1) свидетельствуют о последовательном окислении таких наночастиц начиная с наиболее малых. Необходимая для этого генерация немостикового кислорода, по-видимому, становится возможной из-за реорганизации локального окружения Sm–Ag-центров.

Исходя из положения возбужденных энергетических состояний изолированных ионов Ag^+ [15,16] можно полагать, что интенсивная УФ-полоса в стационарном СЛ Ag-содержащего стекла (рис. 2, a) представляет собой суперпозицию полос, обусловленных разрешенными $4d^9 5s^1(^1D_2) \rightarrow 4d^{10}(^1S_0)$ и запрещенными по спину $4d^9 5s^1(^3D_{1-3}) \rightarrow 4d^{10}(^1S_0)$ переходами этих ионов. Природа же менее интенсивной широкой полосы в видимой области спектра, очевидно, более сложная. Вклад в нее могут вносить парные $(\text{Ag}_2)^+$ - и $(\text{Ag}^+)_2$ - ($\lambda_{\text{max}} \approx 450$ и 550 nm соответственно [12]) и тройные, вероятно, $(\text{Ag}_3)^{2+}$ -центры ($\lambda_{\text{max}} \sim 600$ nm [11,13]). Согласно [14], в этой области ($\lambda_{\text{max}} \approx 450$ nm) может лежать и интеркомбинационная полоса $4d^9 5s^1(^3D_{1-3}) \rightarrow 4d^{10}(^1S_0)$ изолированных Ag^+ . Если введение серебра влечет за собой увеличение концентрации структурных дефектов матрицы, то вклад в эту полосу могут вносить также кислородно-дефицитные центры и немостиковый кислород ($\lambda_{\text{max}} \approx 460$ и 670 nm соответственно [19]). Вкладом же более сложных олигомерных кластеров $(\text{Ag}_n)^{m+}$ ($\lambda \sim 600$ nm) можно пренебречь из-за отсутствия стабилизирующих эти кластеры наночастиц $(\text{Ag}^0)_n$ [9].

Многokратное ослабление интенсивности люминесцентных полос Ag-содержащего стекла при легировании его самарием свидетельствует об эффективной передаче возбуждений с простых и сложных ионов серебра на ионы Sm^{3+} . При этом значительное снижение относительной интенсивности люминесценции Ag^+ с уменьшением λ_{exc} от 260 до 220 nm (ср. кривые 3 и 4 на рис. 2) позволяет полагать, что наиболее эффективная передача возбуждений редкоземельному активатору осуществляется через состояние переноса заряда $\text{Sm}^{3+} \leftarrow \text{O}^{2-}$, поскольку матричные элементы для f – f -переходов Sm^{3+} при $\lambda = 200$ –330 nm очень малы [20]. Происходящее одновременно с таким снижением смещение барицентра УФ-полосы люминесценции с 355 до 335 nm можно связать (при справедливости сделанного выше предположения о суперпозиционном характере этой полосы) с преобладающей передачей возбуждений на Sm^{3+} с триплетных состояний Ag^+ . Наблюдающееся для соактивированного стекла изменение СЛ в области спектральных полос $^5G_{5/2} \rightarrow ^6H_{5/2}$ ($\lambda_{\text{max}} \approx 565$ nm), $^6H_{7/2}$ ($\lambda_{\text{max}} \approx 603$) nm и $^6H_{9/2}$ ($\lambda_{\text{max}} \approx 650$ nm) ионов Sm^{3+} при переходе от непосредственного возбуждения этих ионов к возбуждению через сенсibilизатор (ср. кривую 5 на рис. 2 с кривыми 3 и 4) подтверждает образование Sm–Ag-центров.

Заметим, что идентичность СЛ ионов Sm^{3+} (за исключением участка при $\lambda \approx 660 \text{ nm}$) в стекле с Ag и без него при $\lambda_{\text{exc}} = 400 \text{ nm}$ логично объяснить малой долей сложных центров из-за небольшого атомарного соотношения $\text{Ag}/\text{Sm} \approx 0.2$. В пользу образования Sm–Ag-центров свидетельствует и коротковолновое смещение УФ-полосы люминесценции, имеющее место при введении самария в Ag-содержащее стекло (ср. кривые 1 и 3 на рис. 2). Поскольку сила единичной химической связи Sm–O, рассчитанная по методике [21], существенно уступает силе связи Si–O (1.25 против 1.54 относительных единиц), в структурных группах Sm–O–Ag будет иметь место более слабое „перетягивание“ кислорода от серебра к контрактиону, чем в группах Si–O–Ag. Это должно привести к повышению степени ковалентности связи Ag–O в соактивированном стекле и длинноволновому смещению УФ-полосы люминесценции. Наблюдающееся же в эксперименте коротковолновое смещение позволяет сделать заключение об уменьшении величины расщепления возбужденных состояний Ag^+ в Sm–Ag-центрах.

Здесь следует обратить внимание на отмеченное при описании рис. 2, с снижение относительной интенсивности спектральной компоненты при $\lambda \approx 660 \text{ nm}$ в СЛ соактивированного стекла, возбуждаемого через ионы серебра, после его отжига в водороде до уровня, характерного для непосредственного возбуждения ионов Sm^{3+} . Если рассматривать эту компоненту как суперпозицию соответствующей штарковской полосы перехода $^5G_{5/2} \rightarrow ^6H_{9/2}$ ионов Sm^{3+} и полосы люминесценции центров немоستيкового кислорода [19], то ее ослабление объясняется исчезновением таких центров из-за взаимодействия с водородом с образованием структурно-связанных ионов гидроксила. Развивая эту мысль, можно предположить, что формирование Sm–Ag-центров сопровождается генерацией немоستيкового кислорода, и именно последний при отжиге такого стекла в H_2 перехватывает атомы водорода, препятствуя восстановлению ионов серебра. При этом, судя по существенному изменению СЛ ионов серебра (ср. кривые 3 и 6 на рис. 2), структура их окружения в Sm–Ag-центрах реорганизуется. Более того, интенсивность и форма широкой УФ-полосы такого насыщенного водородом стекла зависят от длительности и интенсивности возбуждения, что указывает на образование фотохромной фазы. Однако анализ данного факта выходит за рамки настоящей работы.

Интенсивную и короткоживущую УФ-полосу люминесценции с $\lambda_{\text{max}} \approx 320 \text{ nm}$ в мгновенном СЛ ($t_{\text{del}} = 0 \mu\text{s}$) Ag-содержащего стекла (кривая 1 на рис. 3, а) можно уверенно приписать $4d^9 5s^1 (1D_2) \rightarrow 4d^{10} (1S_0)$ -переходам изолированных ионов Ag^+ . В таком случае плечо при $\lambda \approx 360 \text{ nm}$ на этой кривой обусловлено $4d^9 5s^1 ({}^3D_{1-3}) \rightarrow 4d^{10} (1S_0)$ -переходами этих ионов, а слабоинтенсивные полосы люминесценции при $\lambda \approx 430$ и 630 nm , по-видимому, связаны соответственно с $4d^{10} 5p \rightarrow 4d^{10} 5s$ -переходами $(\text{Ag}_2)^+$ -центров ($\tau \leq 10 \text{ ns}$ [12]) и с тримерами $(\text{Ag}_3)^{2+}$ ($\tau \leq 25 \text{ ns}$ [13]).

Вкладом в эту спектральную кривую от упомянутых при обсуждении рис. 2 кислородно-дефицитных центров матрицы можно пренебречь по причине более коротковолнового положения их синглет-синглетной полосы ($\lambda \approx 285 \text{ nm}$ [19]), а вкладом от триплет-синглетных переходов этих центров и немоستيкового кислорода — по причине большого $\bar{\tau}$ ($\sim 10 \text{ ms}$ и $10 \mu\text{s}$ соответственно [19]). Наблюдающийся при увеличении t_{del} (ср. кривые 2 и 3 на рис. 3, а) длинноволновый сдвиг „интеркомбинационной“ полосы люминесценции изолированных Ag^+ свидетельствует об их достаточно разнородном локальном окружении и миграции возбуждений к центрам с наиболее низким положением метастабильного состояния, а повышение относительной интенсивности полосы при $\lambda \approx 540 \text{ nm}$ — о большом $\bar{\tau}$ центров $(\text{Ag}^+)_2$.

Радикальное изменение мгновенных СЛ при соактивации данного стекла ионами Sm^{3+} (рис. 3, б) дает дополнительные аргументы в пользу формирования Sm–Ag-центров. Действительно, перераспределение относительной интенсивности люминесценции Ag^+ в пользу интеркомбинационного перехода (ср. кривые 1 на рис. 3, а и б) свидетельствует о промотировании таких переходов тяжелым атомом, что возможно при образовании связи Ag–O–Sm. В свою очередь отсутствие длинноволнового сдвига полосы $4d^9 5s^1 ({}^3D_{1-3}) \rightarrow 4d^{10} (1S_0)$ при увеличении t_{del} с 1 до $100 \mu\text{s}$ (ср. кривые 2 и 3 на рис. 3, б) указывает на существенное повышение однородности локального окружения Ag^+ , которое также можно связать с образованием Sm–Ag-центров. „Синий“ сдвиг короткоживущей длинноволновой полосы (ср. „хвосты“ кривых 1 на рис. 3, а и б) позволяет заключить, что Sm–Ag-центры могут включать не только простые, но и сложные ионы серебра, в данном случае $(\text{Ag}_3)^{2+}$. Что касается широкой короткоживущей полосы люминесценции при $\lambda \approx 500 \text{ nm}$ (кривая 1 на рис. 3, б), то ее логично связать с образованием Sm– $(\text{Ag}_3)^{2+}$ -центров, а проявившуюся при $t_{\text{del}} = 1 \mu\text{s}$ с $\lambda \approx 660 \text{ nm}$ (кривая 2 на рис. 3, б) — с немоستيковым кислородом. Отсутствие полосы при $\lambda \approx 660 \text{ nm}$ в мгновенном СЛ Ag-содержащего стекла является весомым аргументом в пользу выказанного при обсуждении рис. 2 предположения о генерации кислорода при формировании Sm–Ag-центров.

Значительное изменение формы и положения барицентра полосы возбуждения люминесценции Ag^+ -центров при введении Sm (ср. кривые 1 и 3 на рис. 4) подтверждает вывод о формировании Sm–Ag-центров, а ее сужение после отжига соактивированного стекла в водороде (ср. кривые 3 и 4 на рис. 4) — о реорганизации локального окружения ионов серебра в этих центрах. УФ-полосу возбуждения люминесценции Sm-содержащего стекла при $\lambda \sim 230 \text{ nm}$ (рис. 4, кривая 7) можно приписать полосе переноса заряда $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Sm}^{3+}$. Многократное увеличение в этой УФ-области спектра интенсивности и ширины возбуждения люминесценции Sm^{3+} в соактивированном стекле (рис. 4, кривая 5)

подтверждает сделанный при анализе рис. 2 вывод об эффективной передаче возбуждений с ионов серебра на ионы самария. Несложно оценить, что такая сенсбилизация для соактивированного стекла позволяет приблизительно в 30 раз повысить эффективность использования УФ-излучения с $\lambda < 300$ nm для возбуждения люминесценции Sm^{3+} . Происходящее при этом заметное увеличение относительной интенсивности полосы ${}^6H_{5/2} \rightarrow {}^6P_{3/2}$ является еще одним аргументом в пользу формирования $\text{Sm}-\text{Ag}$ -центров. Значительное ослабление этой и более коротковолновых $f-f$ -полос после отжига соактивированного стекла в водороде свидетельствует об эффективном тушении люминесценции Sm^{3+} путем переноса возбуждений на наночастицы $(\text{Ag}^0)_n$ из состояний с частотами, резонансными либо превышающими частоту полосы поверхностного плазмонного поглощения. Отсутствие же ослабления коротковолновой части широкой УФ-полосы возбуждения люминесценции Sm^{3+} после такого отжига (ср. кривые 5 и 6 на рис. 4) позволяет сделать вывод об удаленности $\text{Sm}^{3+}-\text{Ag}^+$ -центров от $(\text{Ag}^0)_n$. Очевидно, формирование последних происходит главным образом за счет входящих в $\text{Sm}-\text{Ag}$ -центры сложных ионов серебра, что и обеспечивает более эффективную диссипацию возбуждений Sm^{3+} в таких центрах.

Наличие на кинетических кривых затухания люминесценции в УФ-полосе Ag - и $\text{Sm}-\text{Ag}$ -содержащих стекол при $\lambda_{\text{exc}} = 213$ nm (рис. 5, *a*) быстрого начального участка можно объяснить наложением на область регистрации ($\lambda_{\text{mon}} = 360$ nm) разрешенной по спине полосы $4d^95s^1({}^1D_2) \rightarrow 4d^{10}({}^1S_0)$. Достаточно большое ($\approx 16-18 \mu\text{s}$) значение $\bar{\tau}$ для рассматриваемой УФ-полосы люминесценции за пределами быстрого начального участка свидетельствует о вкладе в нее запрещенных по четности и спине переходов $4d^95s^1({}^3D_{1-3}) \rightarrow 4d^{10}({}^1S_0)$. Малая неэкспоненциальность затухания люминесценции обоих стекол на средней стадии указывает на слабую дезактивацию Ag^+ путем переноса возбуждений на неупорядоченный коллектив акцепторов. Практически неизменное значение $\bar{\tau}$ в этой полосе после введения в стекло Sm (ср. кривые 1 и 2 на рис. 5, *a*) при более чем 30-кратном уменьшении ее интегральной интенсивности возможно лишь при обменном характере переноса возбуждений с Ag^+ на Sm^{3+} , когда из-за сильного взаимодействия люминесценция Ag^+ в $\text{Sm}-\text{Ag}$ -центрах отсутствует, а наблюдается лишь люминесценция изолированных Ag^+ . Одновременно реализация такого взаимодействия служит дополнительным свидетельством образования $\text{Sm}^{3+}-\text{Ag}^+$ -центров.

Быстрый начальный участок на кинетической кривой затухания люминесценции Ag -содержащего стекла при $\lambda_{\text{exc}} = 266$ nm и $\lambda_{\text{mon}} = 520$ nm (рис. 5, *b*, кривая 3) можно приписать переходам $4d^{10}5p \rightarrow 4d^{10}5s$ -центров $(\text{Ag}_2)^+$, характеризующихся значением $\bar{\tau} < 10$ ns [12], в то время как остальная часть этой кривой, вероятнее всего, описывает высвечивание $(\text{Ag}^+)_2$ -центров.

Значительное увеличение $\bar{\tau}$ в рассматриваемой области с одновременным уменьшением интенсивности люминесценции при введении в такое стекло самария (ср. кривые 3 и 4 на рис. 5, *b*) подтверждает сделанный при анализе рис. 3 вывод об образовании $\text{Sm}-\text{Ag}$ -центров с участием не только простых, но и сложных ионов серебра. Этот факт можно расценивать и как свидетельство увеличения симметрии таких центров. Очевидно, в качестве сложных ионов серебра здесь могут выступать не только его димеры, но и тримеры. Действительно, в пользу формирования $\text{Sm}^{3+}-\text{(Ag}_3\text{)}^{2+}$ -центров может свидетельствовать „синее“ смещение короткоживущих полос при $\lambda \approx 640$ nm, регистрируемое на мгновенных СЛ (ср. кривые 1 на рис. 3). С учетом быстрого высвечивания ионов $(\text{Ag}_3)^{2+}$ ($\bar{\tau} \leq 25$ ns [13]) и, очевидно, более низкого положения их метастабильного уровня по сравнению с уровнем ${}^4G_{5/2}$ сенсбилизация люминесценции редкоземельного активатора в $\text{Sm}^{3+}-\text{(Ag}_3\text{)}^{2+}$ -центрах представляется маловероятной. Скорее, наоборот, имеет место передача возбуждений с Sm^{3+} на $(\text{Ag}_3)^{2+}$. По-видимому, именно такой передачей и объясняется повышение интенсивности люминесценции соактивированного стекла в районе 620 nm при возбуждении через сенсбилизатор (ср. кривые 3 и 5 на рис. 2).

Затухание люминесценции соактивированного стекла в области $f-f$ -полос Sm^{3+} также представляет собой сложный процесс. Его быстрая начальная стадия при $\lambda_{\text{exc}} = 213$ nm (рис. 5, *c*, кривая 5) может быть связана с наложением на область регистрации полосы люминесценции из возбужденного состояния комплекса переноса заряда $\text{O}^{2-}-\text{Sm}^{3+}$ (для Sm -содержащего „аэросильного“ стекла такая полоса характеризуется $\lambda_{\text{max}} \approx 650$ nm и $\Delta\lambda \approx 150$ nm) и „хвостов“ полос люминесценции центров $(\text{Ag}_3)^{2+}$ и центров немоستيкового кислорода. Увеличение длительности высвечивания на этой стадии при $\lambda_{\text{exc}} = 266$ nm (рис. 5, *c*, кривая 6) до значения $\tau \approx 14 \mu\text{s}$, характерного для центров немоستيкового кислорода [19], является дополнительным аргументом в пользу их генерации при формировании $\text{Sm}-\text{Ag}$ -центров. Практически экспоненциальный характер затухания люминесценции за пределами быстрого начального участка при обоих значениях λ_{exc} является еще одним подтверждением достаточно высокой однородности $\text{Sm}-\text{Ag}$ -центров и указывает на слабое кроссрелаксационное тушение люминесценции Sm^{3+} при используемых концентрациях. При этом заметное различие значений τ (1.5 и 2.0 ms) свидетельствует в пользу существования двух таких ансамблей, в одном из которых донорами энергии являются простые ионы серебра, а в другом (с большим значением $\bar{\tau}$) — сложные.

Изложенные результаты позволяют предложить для $\text{Sm}^{3+}-\text{Ag}^+$ -центров схему энергетических состояний и оптических переходов, изображенную на рис. 6. Согласно этой схеме, при возбуждении ионов Ag^+ в переходе ${}^1S_0 \rightarrow {}^1D_2$ часть поглощенных квантов излучается обратно в основное состояние (прямые линии)

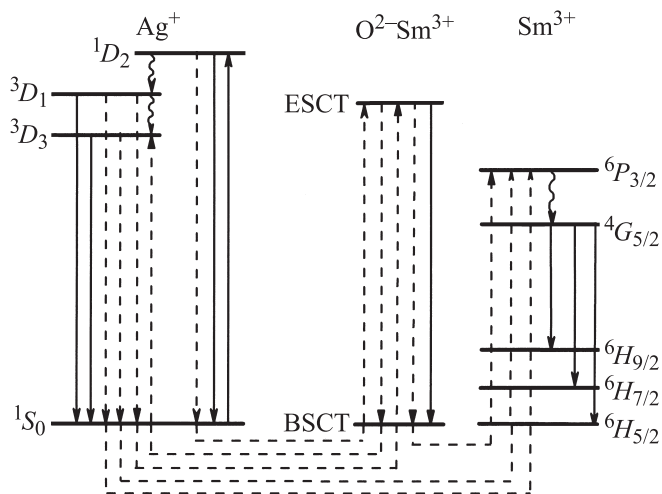


Рис. 6. Упрощенная схема энергетических состояний и каналов преобразования возбуждений в Sm^{3+} - Ag^+ -центрах.

и безызлучательно передается (штриховые линии) в возбужденное состояние переноса заряда (ESCT) комплекса $\text{O}^{2-}\text{Sm}^{3+}$, остальные релаксируют (волнистые линии) на триплетные уровни ${}^3D_{1-3}$. Последние дезактивируются как путем излучательных переходов, так и путем безызлучательной передачи энергии комплексам $\text{O}^{2-}\text{Sm}^{3+}$ и/или непосредственно в соответствующие возбужденные состояния ионов Sm^{3+} . Дезактивация ECTS осуществляется главным образом посредством внутримолекулярной передачи энергии ионам Sm^{3+} . По-видимому, не исключены и изображенные на рисунке каналы дезактивации путем излучательных переходов в основное состояние BSCT и безызлучательной передачи энергии в нижнее триплетное состояние Ag^+ .

5. Заключение

При спекании на воздухе легированных серебром кварцевых гель-стекол формируются простые и сложные оптические центры серебра, представляющие собой изолированные Ag^+ , парные $(\text{Ag}^+)_2$ и $(\text{Ag}_2)^+$ и тройные $(\text{Ag}_3)^{2+}$ -ионы, с характерными для них спектрами люминесценции. Отжиг этих стекол в водороде сопровождается эффективным восстановлением ионов серебра и формированием его металлических наночастиц. При соактивации таких стекол ионами Sm^{3+} образуются сложные центры, в которых редкоземельный активатор связан посредством мостикового кислорода с простыми и/или сложными ионами серебра. Это обеспечивает эффективную внутрицентровую сенсibilизацию люминесценции ионов Sm^{3+} простыми и парными ионами серебра, которая по крайней мере в центрах $\text{Sm}^{3+}\text{-Ag}^+$ осуществляется по обменному механизму. Образование сложных Sm-Ag -центров сопровождается увеличением концентрации немостикового кислорода, который при отжиге в H_2 связывает атомы водорода, радикально

понижая эффективность восстановления ионов серебра. Такое восстановление имеет место практически лишь в Sm-Ag -центрах, включающих сложные ионы серебра, а образующиеся при этом наночастицы $(\text{Ag}^0)_n$ являются эффективными тушителями возбужденных состояний Sm^{3+} с частотами, резонансными либо превышающими частоту полосы поверхностного плазмонного поглощения.

Список литературы

- [1] Г.Е. Малашкевич, Е.Н. Подденежный, И.М. Мельниченко, А.В. Семченко. ФТТ **40**, 458 (1998).
- [2] И.Ф. Бурмистров, И.А. Жмырева, А.А. Каленов, В.П. Колдобов, В.Т. Корнев, П.И. Кудряшов. ЖПС **X**, 73 (1969).
- [3] M.C. Faries, P.R. Morkel, J.F. Townsed. Proc. SPIE **1171**, 271 (1990).
- [4] G.J. Park, T. Hayakawa, M. Nogami. J. Lumin. **106**, 103 (2004).
- [5] В.В. Климов, М. Дюклуа, В.С. Летохов. Квантовая электрон. **31**, 569 (2001).
- [6] H. Lu, J. Ballato. Phys. Chem. Glasses. Eur. J. Glass Sci. Technol. B **47**, 96 (2006).
- [7] A.C. Marques, R.M. Almeida. J. Non-Cryst. Solids **353**, 2613 (2007).
- [8] Г.Е. Малашкевич, Г.П. Шевченко, С.В. Сержкина, Г.А. Денисенко, П.П. Першукевич. Изв. РАН. Сер. физ. **70**, 1662 (2006).
- [9] Г.Е. Малашкевич, Г.П. Шевченко, С.В. Сержкина, П.П. Першукевич, Г.И. Семкова, Г.К. Глушенок. ФТТ **49**, 1804 (2007).
- [10] Е.Г. Бондаренко, В.О. Кабанов, Г.О. Карапетян, О.В. Януш. ЖПС **XXXV**, 60 (1981).
- [11] J.C. Pivin, G. Roger, M.A. Garcia, F. Singh, D.K. Avasthi. Nucl. Instrum. Meth. B **215**, 373 (2004).
- [12] I. Belharouak, F. Weill, C. Parent, G. Le Flem, B. Moine. J. Non-Cryst. Solids **293-295**, 649 (2001).
- [13] E. Borsella, E. Cattaruzza, G. De Marchi, F. Gonella, G. Mattei, P. Mazzoldi, A. Quaranta, G. Battaglin, R. Polloni. J. Non-Cryst. Solids **245**, 122 (1999).
- [14] E. Borsella, G. Battaglin, M.A. Garcia, F. Gonella, P. Mazzoldi, R. Polloni, A. Quaranta. Appl. Phys. A **71**, 125 (2000).
- [15] H. Bach, F.G.K. Baucke, J.A. Duffy. Phys. Chem. Glasses **27**, 215 (1986).
- [16] E. Borsella, F. Gonella, P. Mazzoldi, A. Quaranta, G. Battaglin, R. Polloni. Chem. Phys. Lett. **284**, 429 (1998).
- [17] M.A. Garcia, M. Garcia-Heras, E. Cano, J.M. Bastidas, M.A. Villegas, E. Montero, J. Llopis, C. Sada, G. De Marchi, G. Battaglin, P. Mazzoldi. J. Appl. Phys. **96**, 3737 (2004).
- [18] J. Zhang, W. Dong, L. Qiao, J. Li, J. Zheng, J. Sheng. J. Cryst. Growth **305**, 278 (2007).
- [19] A.N. Trukhin, M. Goldberg, J. Jansons, H.-J. Fitting, I.A. Tale. J. Non-Cryst. Solids **223**, 114 (1998).
- [20] W.T. Carnall, P.R. Fields, K. Rajnak. J. Chem. Phys. **49**, 4424 (1968).
- [21] Г.Е. Малашкевич, Е.Н. Подденежный, И.М. Мельниченко, А.А. Боико. J. Non-Cryst. Solids **188**, 107 (1995).