

# Влияние химического состояния серебра на люминесцентные свойства пленок системы $\text{GeO}_2\text{--Eu}_2\text{O}_3\text{--Ag}$

© Г.Е. Малашкевич, Г.П. Шевченко\*, С.В. Сережкина, П.П. Першукевич, Г.И. Семкова, Г.К. Глушонок\*

Институт молекулярной и атомной физики Национальной академии наук Белоруссии,  
220072 Минск, Белоруссия

\* Научно-исследовательский институт физико-химических проблем Белорусского государственного университета,  
220080 Минск, Белоруссия

E-mail: malash@imaph.bas-net.by

(Поступила в Редакцию 22 января 2007 г.)

С использованием золь-гель метода приготовлены пленки системы  $\text{GeO}_2\text{--Eu}_2\text{O}_3\text{--Ag}$ , эффективность люминесценции ионов  $\text{Eu}^{3+}$  в которых при ультрафиолетовом возбуждении сравнима с одноименной характеристикой пленок, активированных органическими комплексами европия. Проведено их спектрально-люминесцентное, ЭПР- и дифрактометрическое исследование. Установлено, что основной причиной полученного эффекта является образование сложных  $\text{Eu}\text{--Ag}$ -центров с высоким квантовым выходом внутрицентральной передачи возбуждений редкоземельному активатору от ионов серебра и расположенных на поверхности его наночастиц олигомерных кластеров  $\text{Ag}_m^{n+}$ .

Работа выполнена при финансовой поддержке Международного научно-технологического центра (грант № В-276-2) и Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (грант Ф05БР-003).

PACS: 78.55.Qr, 78.67.Bf

## 1. Введение

Оксидные пленки, активированные ионами лантаноидов, характеризуются высокими эксплуатационными параметрами, однако из-за малых ширин и сечений внутриконфигурационных полос поглощения этих активаторов не могут обеспечить высокую интенсивность люминесценции, что существенно ограничивает их применение. Одним из путей преодоления этого недостатка является использование подходящих сенсбилизаторов люминесценции. В этом плане перспективным представляется дополнительное легирование таких пленок серебром, которое может входить в стекловидную матрицу в виде простых и сложных ионов, кластеров и металлических наночастиц. Как известно [1–4], изолированные  $\text{Ag}^+$  парные  $(\text{Ag}^+)_2$  ионы в оксидных матрицах характеризуются достаточно интенсивным поглощением в ультрафиолетовой (УФ) и люминесценцией в УФ- и видимой областях спектра со средней длительностью затухания от единиц до десятков микросекунд при комнатной температуре. Это позволяет отнести их к числу потенциальных сенсбилизаторов люминесценции ионов лантаноидов. Способны люминесцировать также кластеры  $\text{Ag}_m^{n+}$  [1,4–6] и наночастицы  $(\text{Ag}^0)_m$  [6,7]. Однако скорость затухания их люминесценции приблизительно на три [4,5] и шесть [6] порядков соответственно выше, чем ионов серебра, что делает достаточно проблематичной эффективную передачу возбуждений в системе  $\text{Ag}_m^{n+}\text{--Ln}^{3+}$  и невозможной в системе  $(\text{Ag}^0)_m\text{--Ln}^{3+}$ . Имеются и многочисленные публикации (см., например, [8–10]), в которых сообщается о значительном увеличении интенсивности люминесценции редкоземельных ионов вблизи серебряных наночастиц в различных средах. При этом в качестве основной причины такого эффекта рассматривается воз-

действие на ионы  $\text{Ln}^{3+}$  неоднородного поля, порождаемого колебаниями электронной плазмы в наночастицах  $(\text{Ag}^0)_m$  и приводящего к увеличению вероятности плазмонного поглощения. Возможность многократного увеличения вероятности оптических переходов активатора вблизи металлической наночастицы в условиях плазменного резонанса подтверждается и расчетами в рамках квантовой и классической электродинамики [11]. При селективном возбуждении этот эффект также может привести к значительному увеличению интенсивности люминесценции  $\text{Ln}^{3+}$ . Однако работы, в которых бы приводились однозначные доказательства реализации указанного эффекта в оксидных матрицах, нам неизвестны. Поэтому целью настоящей работы является анализ причин увеличения интенсивности люминесценции редкоземельного активатора при наличии в матрице серебра на примере пленок системы  $\text{GeO}_2\text{--Eu}_2\text{O}_3\text{--Ag}$  и оценка перспективы использования последних в качестве световых трансформаторов из УФ-части спектра в видимую.

## 2. Материалы и методика эксперимента

Для формирования пленок использовали золь  $\text{GeO}_2$  ( $\text{pH} = 8.0$ , концентрация 5 mass.%) и водные растворы  $\text{AgNO}_3$  и европий-тарtratного комплекса. Золь получали путем переосаждения реактивного диоксида германия в водном растворе аммиака, а металлоорганический комплекс — при смешивании реактивного  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  с водным раствором  $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ . При получении композитных золь в золь  $\text{GeO}_2$  вначале добавляли необходимое количество раствора европий-тарtratного комплекса, а затем раствора  $\text{AgNO}_3$  и перемешивали для равно-

мерного распределения компонентов. Полученный золь подвергали ультразвуковой обработке в течение 5 min. Пленки наносили послойно методом центрифугирования на кварцевые (марки КУ-1) подложки с сушкой каждого слоя на воздухе при 150°C в течение 5 min и последовательно отжигали при различных температурах  $T_{\text{ann}}$  и длительностях  $t_{\text{ann}}$ . Концентрации  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  и Ag в полученных пленках варьировались в пределах 10–30 и 5–20 mol.% соответственно. Для корректного анализа люминесценции оптических центров серебра по аналогичной методике были приготовлены также пленки системы  $\text{GeO}_2\text{-Lu}_2\text{O}_3\text{-Ag}$ , которые не имеют акцепторов возбуждений этих центров.

Спектры светоослабления (ССО) измерялись на спектрофотометре Cary 500. Спектры люминесценции (СЛ) и спектры возбуждения люминесценции (СВЛ) регистрировались на спектрофлуориметре СДЛ-2, исправлялись с учетом спектральной чувствительности системы регистрации и распределения спектральной плотности возбуждающего излучения соответственно и представлялись в виде зависимости числа квантов на единичный интервал длин волн  $dN/d\lambda$  от длины волны. Все СЛ и СВЛ записывались при температуре образцов  $T = 298\text{ K}$ .

Кинетика люминесценции исследовалась с помощью цифрового осциллографа „Tektronix“ при возбуждении четвертой ( $\lambda = 266\text{ nm}$ ) и пятой ( $\lambda = 213\text{ nm}$ ) гармониками излучения моноимпульсного неодимового лазера, а также второй гармоникой излучения перестраиваемого лазера на сапфире с титаном ( $\lambda = 395\text{ nm}$ ). Длительность возбуждающего импульса составляла  $\sim 10\text{ ns}$ . Постоянная цепи регистрации не превышала 0.01 от средней длительности исследуемого процесса. Средняя длительность затухания люминесценции определялась по формуле  $\bar{\tau} = I_{\text{max}}^{-1} \int I(t) dt$ , где  $I$  — интенсивность люминесценции.

Квантовый выход люминесценции  $\eta$  ионов  $\text{Eu}^{3+}$  определялся сравнительным методом [12]. В качестве эталона использовалось Sn-содержащее стекло, значение  $\eta$  для которого определялось абсолютным методом. Сравнимые образцы помещались в жестком держателе, обеспечивающем неизменность их расположения по отношению к щели монохроматора, что позволило добиться относительной погрешности измерений  $\pm 10\%$ . Показатели преломления эталона и исследуемой пленки, необходимые для расчета значений  $\eta$ , определялись соответственно с помощью рефрактометра ИРФ-23 и эллипсометра ЛЭФ-3М ( $\lambda = 632.8\text{ nm}$ ).

ЭПР-спектры регистрировались на спектрометре ERS-220 при рабочей частоте  $\nu = 9.45\text{ GHz}$  и амплитуде высокочастотной (100 kHz) модуляции 0.5 и 5.0 G. Определение  $g$ -фактора свободных радикалов в образцах проводилось с использованием аттестованного стандарта, содержащего ионы  $\text{Mn}^{2+}$  в решетке ZnS. Положение резонансных линий определялось по максимумам на второй производной спектра. Образцы готовились в виде многослойных пленок, нанесенных на тонкие

( $\sim 0.2\text{ mm}$ ) кварцевые подложки, которые затем дробились и помещались в резонатор.

Фазовый анализ проводился на многослойных пленках с помощью рентгеновского дифрактомера ДРОН-2.0 с использованием  $K_{\alpha}$ -излучения Cu. Толщина пленок контролировалась с помощью эллипсометрического метода.

### 3. Результаты эксперимента

На рис. 1 изображены ССО трехслойной пленки состава (mol.%)  $70\text{GeO}_2\text{-}20\text{Eu}_2\text{O}_3\text{-}10\text{Ag}$ , отожженной при различных температурах. Как видно, исходная пленка ( $T_{\text{ann}} = 150^\circ\text{C}$ ) характеризуется относительно широкой полосой поверхностного плазмонного поглощения в наночастицах серебра с максимумом при  $\lambda_{\text{max}} \approx 418\text{ nm}$  (кривая 1). Увеличение  $T_{\text{ann}}$  до  $300^\circ\text{C}$  ведет к значительному повышению интегрального светоослабления пленки и потере очертаний ее плазмонной полосы (кривая 2). При  $T_{\text{ann}} = 400^\circ\text{C}$  имеет место существенное уменьшение интегральной интенсивности светоослабления при наличии слабовыраженной широкой плазмонной полосы (кривая 3). Повышение  $T_{\text{ann}}$  до  $500^\circ\text{C}$  (кривая 4) и особенно до  $600^\circ\text{C}$  (кривая 5) ведет к резкому сужению этой полосы и значительному увеличению ее интенсивности. При дальнейшем увеличении  $T_{\text{ann}}$  плазмонная полоса исчезает (ср. кривые 6 и 7, полученные для пленок с  $T_{\text{ann}} = 700$  и  $800^\circ\text{C}$  соответственно). Здесь необходимо отметить, что для трехслойной пленки  $90\text{GeO}_2\text{-}10\text{Ag}$  плазмонная полоса примерно в 3 раза

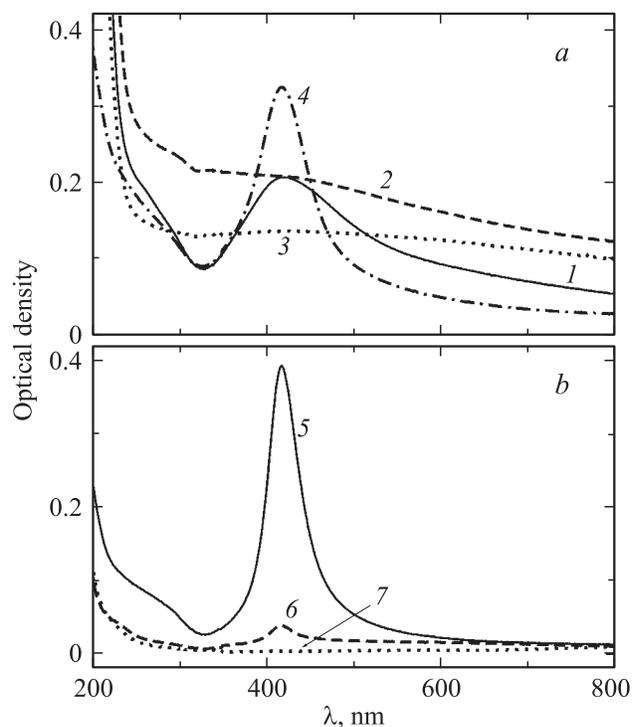
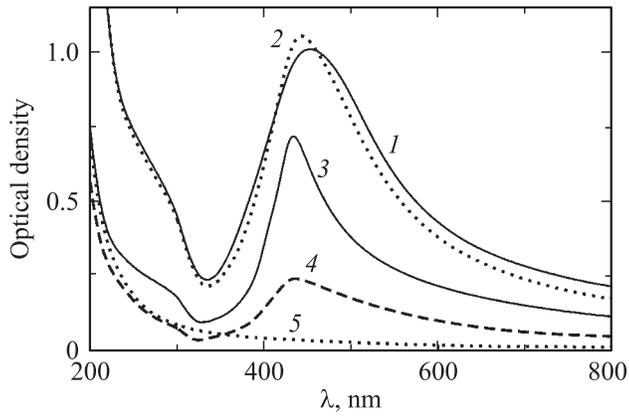
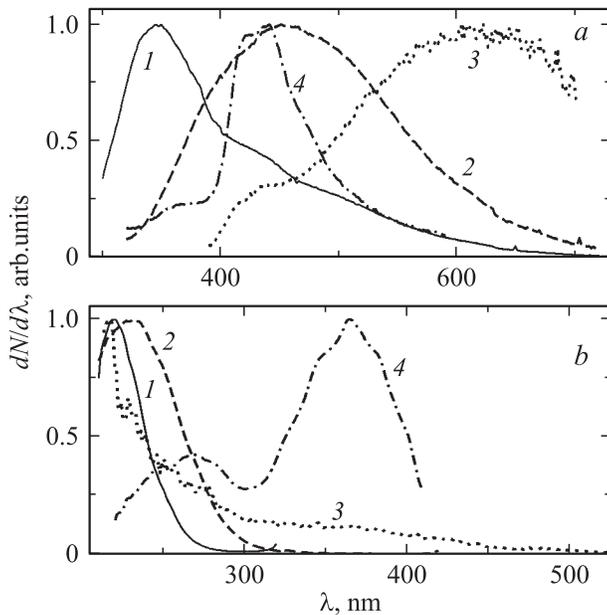


Рис. 1. Спектры светоослабления трехслойной пленки  $70\text{GeO}_2\text{-}20\text{Eu}_2\text{O}_3\text{-}10\text{Ag}$ .  $T_{\text{ann}} = 150$  (1),  $300$  (2),  $400$  (3),  $500$  (4),  $600$  (5),  $700$  (6) и  $800^\circ\text{C}$  (7).  $t_{\text{ann}} = 30\text{ min}$ .



**Рис. 2.** Спектры светоослабления восьмислойной пленки  $70\text{GeO}_2-10\text{Eu}_2\text{O}_3-20\text{Ag}$ .  $T_{\text{ann}} = 300$  (1), 500 (2), 700 (3), 800 (4) и  $900^\circ\text{C}$  (5).  $t_{\text{ann}} = 30$  min.



**Рис. 3.** Спектры люминесценции (a) и ее возбуждения (b) восьмислойных пленок  $70\text{GeO}_2-10\text{Lu}_2\text{O}_3-20\text{Ag}$  (1-3) и  $90\text{GeO}_2-10\text{Lu}_2\text{O}_3$  (4).  $\lambda_{\text{exc}} = 240$  (1), 280 (2, 4) и 340 nm (3);  $\lambda_{\text{rec}} = 350$  (1), 440 (4), 460 (2) и 630 nm (3).  $T_{\text{ann}} = 700^\circ\text{C}$ .  $t_{\text{ann}} = 30$  min.

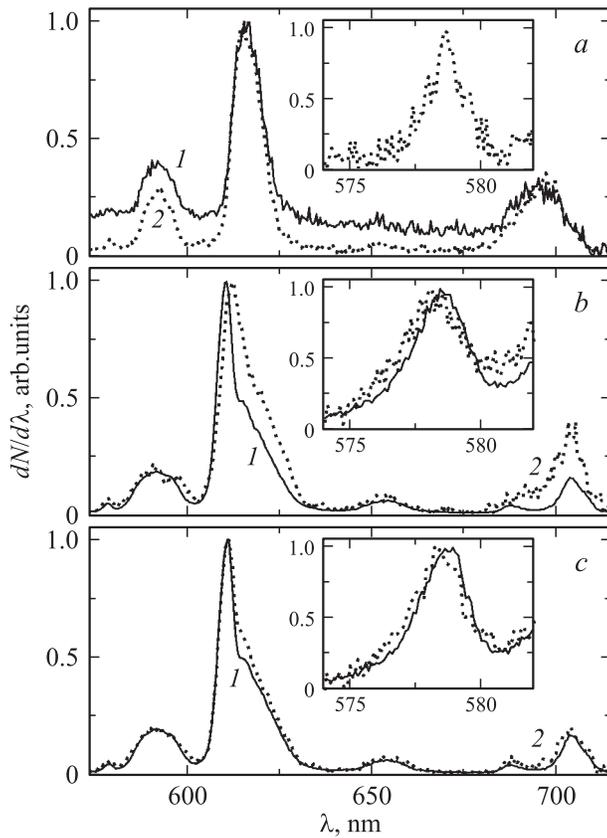
более интенсивна, не „теряется“ при  $T_{\text{ann}} \approx 300-400^\circ\text{C}$ , а исчезает при  $T_{\text{ann}} \approx 950^\circ\text{C}$ .

На рис. 2 изображены ССО восьмислойной пленки  $70\text{GeO}_2-10\text{Eu}_2\text{O}_3-20\text{Ag}$  после отжига при различных  $T_{\text{ann}}$ . Как видно, спектр этой пленки при  $T_{\text{ann}} = 300^\circ\text{C}$  характеризуется широкой и интенсивной плазмонной полосой с  $\lambda_{\text{max}} \approx 455$  nm (кривая 1). Увеличение  $T_{\text{ann}}$  до  $500^\circ\text{C}$  сопровождается небольшим ( $\sim 10$  nm) коротковолновым смещением ее максимума и заметным ( $\sim 15\%$ ) уменьшением полуширины (кривая 2). При  $T_{\text{ann}} = 700^\circ\text{C}$  (кривая 3) максимум этой полосы смещается к  $\lambda \approx 435$  nm, а ее полуширина и интен-

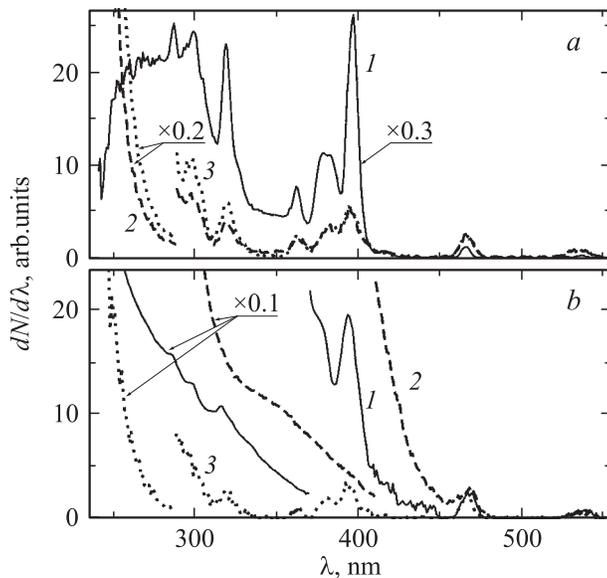
сивность значительно уменьшаются по сравнению с кривой 1. Увеличение  $T_{\text{ann}}$  до  $800^\circ\text{C}$  ведет к дальнейшему значительному понижению интенсивности плазмонной полосы (кривая 4) и ее исчезновению при  $T_{\text{ann}} = 900^\circ\text{C}$  (кривая 5). Замена Eu на Lu принципиальными изменениями ССО не сопровождается. Обобщая результаты измерений ССО исследованных пленок, отметим, что чем больше концентрация серебра и число слоев пленки при заданной концентрации Eu и идентичных условиях отжига, тем значительнее смещение максимума плазмонной полосы в длинноволновую сторону, больше ее полуширина и значение  $T_{\text{ann}}$ , при котором она исчезает. При этом ее „низкотемпературное“ уширение, характерное для малослойных и слаболегированных серебром пленок, не наблюдается. С увеличением атомарного соотношения Ag/Eu полуширина плазмонной полосы уменьшается, а  $T_{\text{ann}}$ , при которой она исчезает, возрастает. Увеличение длительности отжига ведет к понижению температуры исчезновения плазмонной полосы.

На рис. 3 изображены СЛ и СВЛ восьмислойных пленок  $70\text{GeO}_2-10\text{Lu}_2\text{O}_3-20\text{Ag}$  и  $90\text{GeO}_2-10\text{Lu}_2\text{O}_3$  при  $T_{\text{ann}} = 700^\circ\text{C}$ ,  $t_{\text{ann}} = 30$  min. Как видно из рис. 3, a, Lu-Ag-содержащая пленка при возбуждении излучением с длиной волны  $\lambda_{\text{exc}} = 240$  nm характеризуется широкой люминесцентной полосой с  $\lambda_{\text{max}} \approx 350$  nm и протяженным длинноволновым крылом (кривая 1). Увеличение  $\lambda_{\text{exc}}$  до 280 и 340 nm сопровождается заметным изменением формы полосы люминесценции и значительным смещением ее максимума в длинноволновую сторону (кривые 2 и 3 соответственно). СВЛ этих полос, записанные при длине волны регистрации  $\lambda_{\text{rec}}$ , соответствующей их максимумам, представлены на рис. 3, b одноименными кривыми. Видно, что при таком варьировании  $\lambda_{\text{rec}}$  имеет место существенное изменение положения и формы полосы возбуждения люминесценции, а при  $\lambda_{\text{rec}} = 630$  nm с ее длинноволновой стороны появляется широкая полоса, простирающаяся до  $\lambda \sim 500$  nm. Для пленки без серебра (кривые 4) наблюдается слабоструктурная полоса люминесценции с  $\lambda_{\text{max}} \approx 440$  nm и плечом при  $\lambda \sim 370$  nm, СВЛ пленки представлен двумя широкими полосами с  $\lambda_{\text{max}} \sim 270$  и 370 nm.

На рис. 4 изображены СЛ восьмислойных пленок  $90\text{GeO}_2-10\text{Eu}_2\text{O}_3$  и  $70\text{GeO}_2-10\text{Eu}_2\text{O}_3-20\text{Ag}$  при различных  $T_{\text{ann}}$  и возбуждении излучением с длиной волны  $\lambda_{\text{exc}} = 280$  nm (полуширины полос возбуждения  $\Delta\lambda_{\text{exc}}$  и регистрации  $\Delta\lambda_{\text{rec}}$  соответственно равны 3 и 0.5 nm). На вставках крупным планом изображены СЛ в области полосы  $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$  ( $\lambda_{\text{max}} \approx 578$  nm) ионов  $\text{Eu}^{3+}$  для обеих пленок при  $\Delta\lambda_{\text{rec}} = 0.1$  nm. Видно, что при  $T_{\text{ann}} = 300^\circ\text{C}$  (рис. 4, a) спектр Eu-Ag-содержащей пленки (кривая 1) отличается от спектра Eu-содержащей пленки (кривая 2) исчезает малой интенсивностью полосы  $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$  и наложением на полосы  $\text{Eu}^{3+}$  при  $\lambda \leq 700$  nm слабой диффузной полосы. Для пленок с  $T_{\text{ann}} = 700^\circ\text{C}$  (рис. 4, b) имеет место существенное различие контуров и относительной интенсивности полос



**Рис. 4.** Спектры люминесценции восьмислойных пленок  $70\text{GeO}_2-10\text{Eu}_2\text{O}_3-20\text{Ag}$  (1) и  $90\text{GeO}_2-10\text{Eu}_2\text{O}_3$  (2).  $\lambda_{\text{exc}} = 280$  nm,  $\Delta\lambda_{\text{exc}} = 3$  nm,  $\Delta\lambda_{\text{rec}} = 0.5$  nm (для обзорных спектров) и 0.1 nm (на вставках).  $T_{\text{ann}} = 300$  (a), 700 (b) и  $900^\circ\text{C}$  (c).  $t_{\text{ann}} = 30$  min.

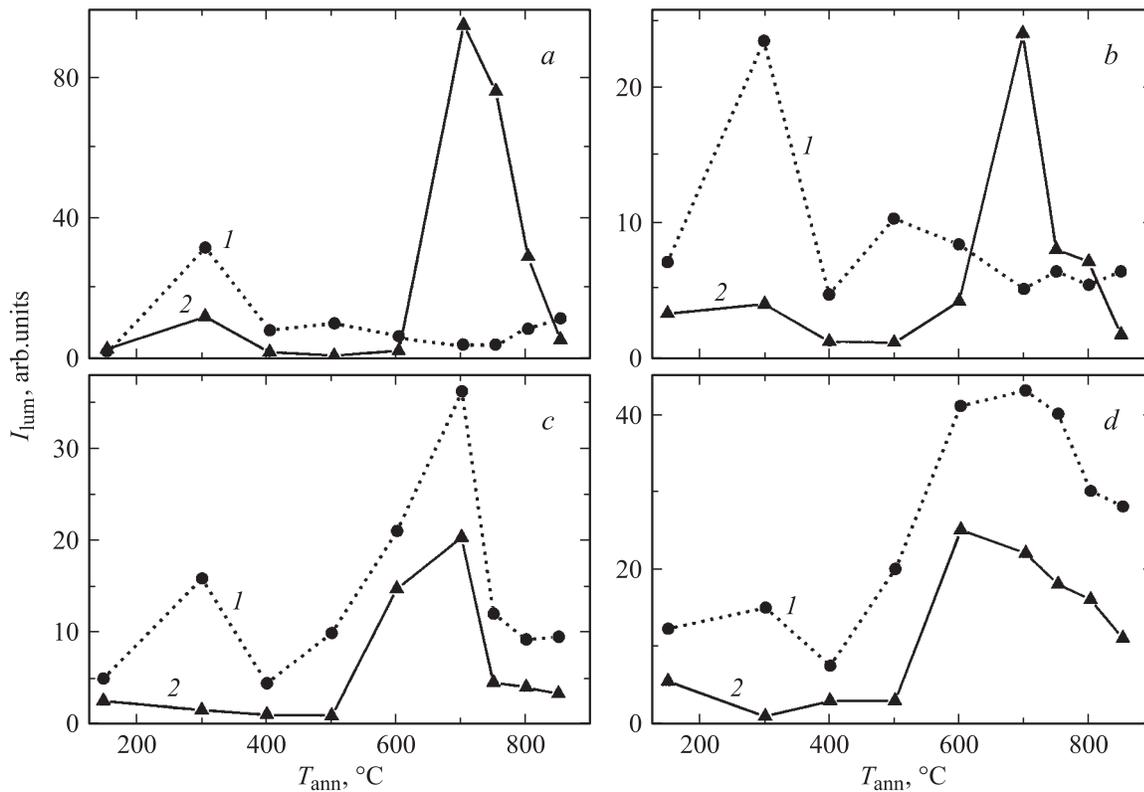


**Рис. 5.** Спектры возбуждения люминесценции восьмислойных пленок  $90\text{GeO}_2-10\text{Eu}_2\text{O}_3$  (a) и  $70\text{GeO}_2-10\text{Eu}_2\text{O}_3-20\text{Ag}$  (b).  $\lambda_{\text{rec}} = 613$  nm,  $\Delta\lambda_{\text{exc}} = 2.5$  nm,  $\Delta\lambda_{\text{rec}} = 3$  nm.  $T_{\text{ann}} = 300$  (1), 700 (2) и  $900^\circ\text{C}$  (3).  $t_{\text{ann}} = 30$  min.

$^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  ( $\lambda_{\text{max}} \approx 611$  nm) и  $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$  ( $\lambda_{\text{max}} \approx 703$  nm), а также заметный ( $\approx 0.3$  nm) длинноволновой сдвиг полосы  $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$  при введении Ag. При  $T_{\text{ann}} = 900^\circ\text{C}$  (рис. 4, c) спектральные различия между пленками в значительной мере нивелируются. При варьировании концентраций  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  и Ag, а также изменении  $\lambda_{\text{exc}}$  с 280 до 395 nm и числа слоев с 3 до 30 характер различий в рассматриваемых спектрах в зависимости от  $T_{\text{ann}}$  сохраняется.

На рис. 5 изображены СВЛ ионов  $\text{Eu}^{3+}$  в восьмислойных пленках  $90\text{GeO}_2-10\text{Eu}_2\text{O}_3$  (a) и  $70\text{GeO}_2-10\text{Eu}_2\text{O}_3-20\text{Ag}$  (b) при различных  $T_{\text{ann}}$ . Интенсивность этих спектров приведена к одинаковой интегральной интенсивности магнитодипольной полосы  $^7F_0 \rightarrow ^5D_1$  ( $\lambda \approx 530$  nm). Видно, что при  $T_{\text{ann}} = 300^\circ\text{C}$  спектра пленки без серебра представлен широкой интенсивной полосой при  $\lambda \sim 280$  nm и серией узких  $f-f$ -полос с ее длинноволновой стороны, причем пиковая интенсивность полосы  $^7F_0 \rightarrow ^5L_6$  ( $\lambda_{\text{max}} \approx 395$  nm) не уступает интенсивности широкой полосы (кривая 1, a). Увеличение  $T_{\text{ann}}$  до  $700^\circ\text{C}$  ведет к исчезновению отмеченной широкой полосы и появлению интенсивной полосы переноса заряда (ППЗ)  $\text{Eu}^{3+}(4f^6) \leftarrow \text{O}^{2-}(2p)$  с  $\lambda_{\text{max}} < 250$  nm (кривая 2, a). Одновременно имеет место приблизительно 15-кратное снижение относительной интенсивности полосы  $^7F_0 \rightarrow ^5L_6$ , многократно ослабляются и более коротковолновые  $f-f$ -полосы. При  $T_{\text{ann}} = 900^\circ\text{C}$  наблюдается увеличение интенсивности ППЗ, а интенсивность и форма  $f-f$ -полос при  $\lambda \geq 350$  nm практически не изменяются (кривая 3, a). Спектр  $\text{Eu-Ag}$ -содержащей пленки при  $T_{\text{ann}} = 300^\circ\text{C}$  характеризуется появлением на фоне  $f-f$ -полос широкой полосы короче 450 nm, интенсивность которой в представленном диапазоне монотонно возрастает с уменьшением  $\lambda$  (кривая 1, b). При  $T_{\text{ann}} = 700^\circ\text{C}$  интенсивность возбуждения при  $\lambda < 450$  nm многократно увеличивается, приводя к появлению плеча при  $\lambda \sim 350$  nm и исчезновению на его фоне полосы  $^7F_0 \rightarrow ^5L_6$  (кривая 2, b). Повышение  $T_{\text{ann}}$  до  $900^\circ\text{C}$  сопровождается резким падением интенсивности этой дополнительной широкой полосы (кривая 3, b) и приближением относительных интенсивностей  $f-f$ -полос к реализуемым для аналогично отожженной пленки без Ag. Подобный характер зависимости СВЛ от  $T_{\text{ann}}$  для  $\text{Eu-Ag}$ -содержащей пленки сохраняется и при варьировании концентрации легирующих элементов. Изложенные результаты следует дополнить сообщением, что квантовый выход сенсibilизированной люминесценции пленки  $70\text{GeO}_2-20\text{Eu}_2\text{O}_3-10\text{Ag}$  с  $T_{\text{ann}} = 700^\circ\text{C}$  при стационарном возбуждении с  $\lambda_{\text{exc}} = 280$  nm оказался близок к 80%.

На рис. 6 представлена зависимость интегральной интенсивности люминесценции  $I_{\text{lum}}$  ионов  $\text{Eu}^{3+}$  от  $T_{\text{ann}}$ , приведенная к одинаковой толщине восьмислойных пленок  $90\text{GeO}_2-10\text{Eu}_2\text{O}_3$  (кривая 1) и  $70\text{GeO}_2-10\text{Eu}_2\text{O}_3-20\text{Ag}$  (кривая 2), при различных  $\lambda_{\text{exc}}$ . Видно, что при  $\lambda_{\text{exc}} = 280$  nm (рис. 6, a) и  $\lambda_{\text{exc}} = 395$  nm (рис. 6, b) и повышении  $T_{\text{ann}}$  в диапазоне  $150-600^\circ\text{C}$ ,



**Рис. 6.** Зависимости интегральной интенсивности люминесценции ионов  $\text{Eu}^{3+}$  от  $T_{\text{ann}}$  при различных значениях  $\lambda_{\text{exc}}$  для восьмислойных пленок  $90\text{GeO}_2-10\text{Eu}_2\text{O}_3$  (1) и  $70\text{GeO}_2-10\text{Eu}_2\text{O}_3-20\text{Ag}$  (2).  $\lambda_{\text{exc}} = 280$  (a), 395 (b), 465 (c) и 530 nm (d).  $t_{\text{ann}} = 30$  min.

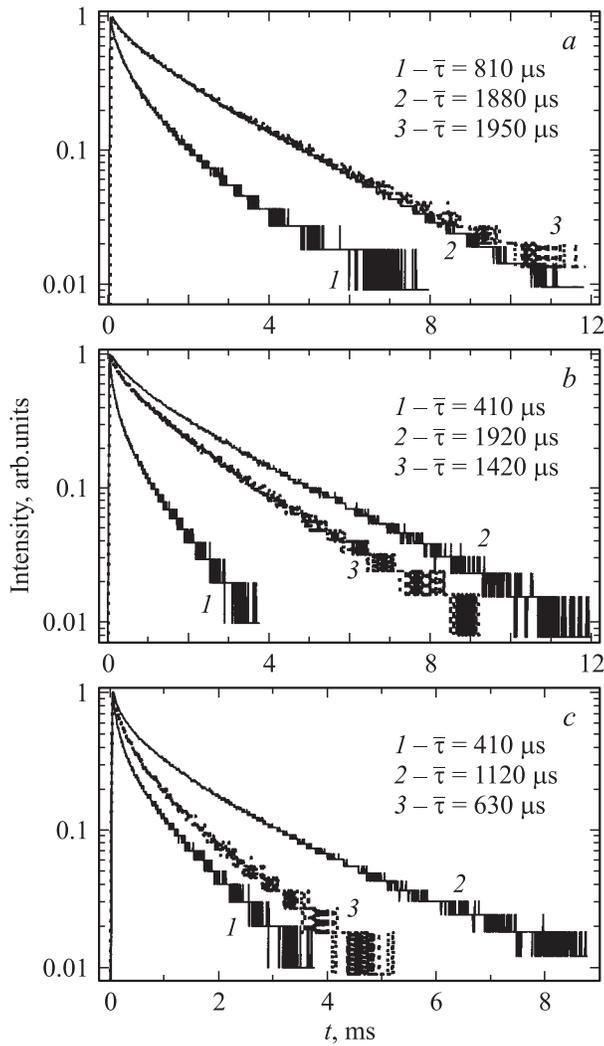
а также  $T_{\text{ann}} = 850^\circ\text{C}$  интенсивность люминесценции пленок без Ag существенно выше. Однако при  $600 < T_{\text{ann}} \leq 800^\circ\text{C}$  ситуация меняется на обратную, причем наибольшее (приблизительно 30-кратное) превышение  $I_{\text{lum}}$  в присутствии Ag реализуется при  $\lambda_{\text{exc}} = 280$  nm и  $T_{\text{ann}} = 700^\circ\text{C}$ . Для  $\lambda_{\text{exc}} = 465$  nm (рис. 6, c) и 530 nm (рис. 6, d) люминесценция пленки без Ag заметно интенсивнее при всех  $T_{\text{ann}}$ . Примечательно, что в этих случаях  $I_{\text{lum}}$  для обеих пленок достигает максимальных значений при отжиге в диапазоне  $600-700^\circ\text{C}$ . Характер приведенных зависимостей сохраняется при изменении количества слоев, а также варьировании концентраций  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  и Ag.

На рис. 7 представлена кинетика затухания люминесценции ионов  $\text{Eu}^{3+}$  из состояния  ${}^5D_0$  в восьмислойных пленках  $80\text{GeO}_2-20\text{Eu}_2\text{O}_3$  (a),  $70\text{GeO}_2-20\text{Eu}_2\text{O}_3-10\text{Ag}$  (b) и  $70\text{GeO}_2-10\text{Eu}_2\text{O}_3-20\text{Ag}$  (c) при различных  $T_{\text{ann}}$ ,  $\lambda_{\text{exc}} = 213$  nm. На вставках приведены значения средней длительности затухания люминесценции для каждой кинетической кривой. Видно, что для всех случаев процесс затухания люминесценции является неэкспоненциальным. При этом для пленки без Ag значение  $\bar{\tau}$  с увеличением  $T_{\text{ann}}$  от 600 до  $750^\circ\text{C}$  возрастает в 2,3 раза и практически не изменяется при дальнейшем увеличении  $T_{\text{ann}}$  до  $850^\circ\text{C}$  (кривые 1–3 на рис. 7, a). Соактивация

этой пленки серебром сопровождается двукратным уменьшением  $\bar{\tau}$  при  $T_{\text{ann}} = 600^\circ\text{C}$ , примерно одинаковым значением  $\bar{\tau}$  с пленкой без Ag при  $T_{\text{ann}} = 750^\circ\text{C}$  и существенным уменьшением при  $T_{\text{ann}} = 850^\circ\text{C}$  (см. кривые 1–3 на рис. 7, b). С увеличением концентрации Ag описанное поведение кинетических кривых сохраняется, а величина  $\bar{\tau}$  при  $T_{\text{ann}} = 750^\circ\text{C}$  и особенно при  $850^\circ\text{C}$  снижается более значительно (рис. 7, c). При переходе от  $\lambda_{\text{exc}} = 213$  nm к  $\lambda_{\text{exc}} = 266$  и 395 nm для Eu-содержащей пленки дисперсия  $\bar{\tau}$  находится на уровне 20%, в то время как для Eu-Ag-содержащей пленки имеет место уменьшение  $\bar{\tau}$  соответственно в 1,5 и 10 раз главным образом за счет ускорения затухания люминесценции на неэкспоненциальной стадии.<sup>1</sup>

На рис. 8 изображены ЭПР-спектры восьмислойных пленок состава  $70\text{GeO}_2-10\text{Eu}_2\text{O}_3-20\text{Ag}$  (a) и  $80\text{GeO}_2-20\text{Ag}$  (b) при различных  $T_{\text{ann}}$  и амплитуде модуляции 0,5 (a) и 5,0 G (b),  $T = 77$  K. Здесь кривые 1–3 получены при  $T_{\text{ann}} = 350, 500$  и  $700^\circ\text{C}$  соответственно. Видно, что для Eu-Ag-содержащей пленки при всех значениях  $T_{\text{ann}}$  в спектрах присутствует синглетный сигнал с g-фактором, близким к g-фактору свободного электрона (2.0008–2.0046). Амплитуда этого сигнала и

<sup>1</sup> Зависимость кинетики затухания люминесценции  $\text{Eu}^{3+}$  в подобных пленках от  $\lambda_{\text{exc}}$  и мощности возбуждения будет подробно рассмотрена в отдельной работе.

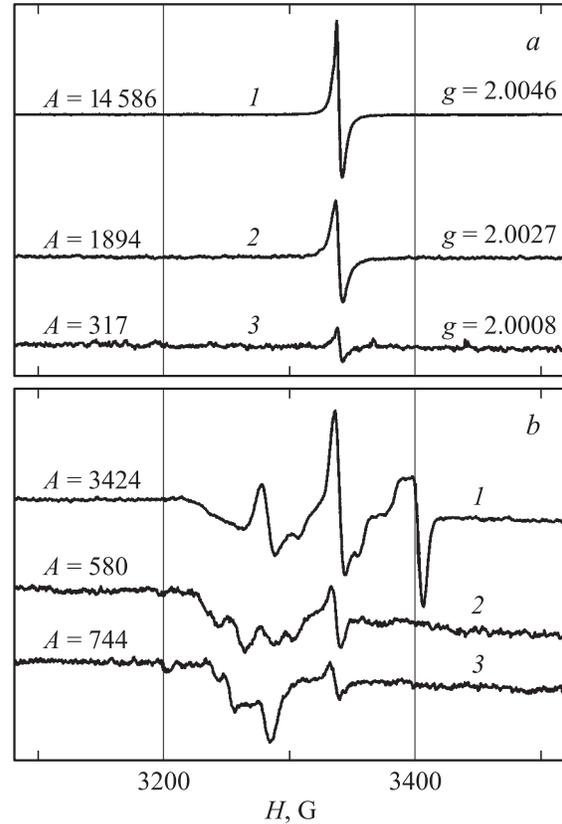


**Рис. 7.** Кинетика затухания люминесценции восьмислойных пленок  $80\text{GeO}_2-20\text{Eu}_2\text{O}_3$  (a),  $70\text{GeO}_2-20\text{Eu}_2\text{O}_3-10\text{Ag}$  (b) и  $70\text{GeO}_2-10\text{Eu}_2\text{O}_3-20\text{Ag}$  (c).  $T_{\text{ann}} = 600$  (1),  $750$  (2) и  $850^\circ\text{C}$  (3).  $t_{\text{ann}} = 30$  min.  $\lambda_{\text{exc}} = 213$  nm,  $\lambda_{\text{rec}} = 613$  nm.

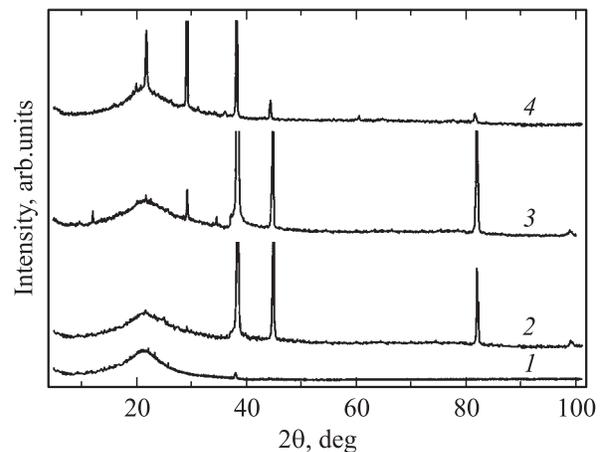
значение его  $g$ -фактора с увеличением  $T_{\text{ann}}$  уменьшаются. В спектрах Ag-содержащей пленки имеется сигнал с  $g$ -фактором 2.002–2.004, который также претерпевает изменения при увеличении  $T_{\text{ann}}$  в исследованном диапазоне. При  $T_{\text{ann}} = 350^\circ\text{C}$  наблюдается асимметричный триплет, имеющий ряд дополнительных линий, с изотропной константой сверхтонкой структуры  $\approx 60$  G. При  $T_{\text{ann}} = 500^\circ\text{C}$  в спектре присутствует сложный сигнал с  $g \approx 2.038$  и синглетный сигнал с  $g \approx 2.002-2.004$ , а увеличение  $T_{\text{ann}}$  до  $700^\circ\text{C}$  ведет к некоторому упрощению спектра и появлению на нем, кроме синглетного сигнала, анизотропного дублета с параметрами  $g_{\parallel} = 2.249$ ,  $A_{\parallel} = 36$  G и  $g_{\perp} = 2.064$ ,  $A_{\perp} = 28$  G.

На рис. 9 изображены дифрактограммы 30-слойной пленки  $70\text{GeO}_2-10\text{Eu}_2\text{O}_3-20\text{Ag}$  при различных  $T_{\text{ann}}$ . Как видно, при  $T_{\text{ann}} = 300^\circ\text{C}$  (кривая 1) на дифрактограмме имеется лишь один слабый и уширенный ре-

флекс при  $2\theta \approx 38.1^\circ$ . Для пленок с  $T_{\text{ann}} = 500$  и  $700^\circ\text{C}$  (кривые 2 и 3 соответственно) наблюдаются рефлексы, принадлежащие кристаллическому серебру ( $2\theta \approx 38.1, 44.8, 81.8, 99.1^\circ$ ), однако их положение несколько отличается от данных каталога JCPDS-1998. При  $T_{\text{ann}} = 700^\circ\text{C}$  помимо указанных „серебряных“ рефлексов появляются



**Рис. 8.** ЭПР-спектры восьмислойных пленок  $70\text{GeO}_2-10\text{Eu}_2\text{O}_3-20\text{Ag}$  (a) и  $80\text{GeO}_2-20\text{Ag}$  (b). Амплитуда модуляции  $0.5$  (a) и  $5.0$  G (b).  $T_{\text{ann}} = 350$  (1),  $500$  (2) и  $700^\circ\text{C}$  (3).  $t_{\text{ann}} = 30$  min.  $T = 77$  K.  $A$  — амплитуда сигнала.



**Рис. 9.** Рентгеновские дифрактограммы тридцатислойной пленки  $70\text{GeO}_2-10\text{Eu}_2\text{O}_3-20\text{Ag}$ .  $T_{\text{ann}} = 300$  (1),  $500$  (2),  $700$  (3) и  $900^\circ\text{C}$  (4).  $t_{\text{ann}} = 30$  min.

малоинтенсивные рефлексы в области углов  $2\theta \approx 12.0, 21.6, 22.5, 25.7, 29.2^\circ$ . При  $T_{\text{ann}} = 900^\circ\text{C}$  (кривая 4) наблюдается снижение интенсивности „серебряных“ рефлексов при  $2\theta \approx 38.2, 44.8$  и  $81.8^\circ$  и исчезновение при  $2\theta \approx 99.1^\circ$ . Одновременно рефлексы в области  $2\theta \approx 10-30^\circ$  становятся более узкими и интенсивными и появляются новые слабые и уширенные рефлексы при  $2\theta \approx 31.3$  и  $36.1^\circ$ . При повышении  $T_{\text{ann}}$  до  $1000^\circ\text{C}$  „серебряные“ рефлексы не проявляются, а интенсивность рефлексов в области  $2\theta \approx 10-36^\circ$  увеличивается.

#### 4. Обсуждение результатов

Асимметричная плазменная полоса в ССО трехслойной пленки  $70\text{GeO}_2-20\text{Eu}_2\text{O}_3-10\text{Ag}$  при  $T_{\text{ann}} = 150^\circ\text{C}$  (кривая 1 на рис. 1) свидетельствует о формировании полидисперсных наночастиц  $(\text{Ag}^0)_m$  в результате терморазложения аммиачных комплексов серебра, присутствующих в исходном золе. Этой же причиной можно объяснить и общее увеличение интенсивности светослабления при  $T_{\text{ann}} = 300^\circ\text{C}$  (кривая 2). Радикальное уширение плазменной полосы при  $T_{\text{ann}} = 400^\circ\text{C}$  (кривая 3), сужение ее при дальнейшем увеличении  $T_{\text{ann}}$  (кривые 4-6) и исчезновение при  $T_{\text{ann}} = 800^\circ\text{C}$  (кривая 7), что значительно ниже температуры плавления монолитного серебра ( $T = 960.8^\circ\text{C}$ ), можно связать с влиянием ионов европия на взаимодействие серебра с оксидом германия. Как известно [13], в пленке системы  $\text{GeO}_2-\text{Ag}$  на воздухе при  $T_{\text{ann}} = 500-600^\circ\text{C}$  наблюдается образование фазы германата серебра ( $\text{Ag}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$ ), термолит которой при  $T \geq 700^\circ\text{C}$  ведет к вторичному формированию наночастиц  $(\text{Ag}^0)_m$ . По-видимому, присутствие в такой пленке европия сопровождается конкурирующим формированием его германата, что должно влиять на состав и кинетику образования германия серебра и соответственно на температуру его термолита, размеры и форму наночастиц  $(\text{Ag}^0)_m$ . В свою очередь эти процессы будут отражаться на стойкости последних к окислению при дальнейшем отжиге. Кроме того, присутствие  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  может вести к изменению морфологии пленки (например, пористости и зернистости), что также будет оказывать влияние на процесс окисления серебра. Здесь следует обратить внимание и на малые полуширину и асимметрию плазменной полосы на кривой 5, свидетельствующие о возможности формирования в подобных пленках монодисперсных наночастиц  $(\text{Ag}^0)_m$ .

Отличие формы и положения плазменной полосы в ССО восьмислойной пленки  $70\text{GeO}_2-10\text{Eu}_2\text{O}_3-20\text{Ag}$  (рис. 2) от одноименных характеристик рассмотренной трехслойной пленки при одинаковых условиях отжига, вероятнее всего, связано с ослаблением конкурирующего влияния европия на образование германата серебра с увеличением атомарного соотношения  $\text{Ag}/\text{Eu}$ . Наблюдающийся при этом существенный длинноволновый сдвиг максимума плазменной полосы по сравнению с соответствующими полосами на рис. 1 свидетельствует, со-

гласно теории Ми, об образовании больших по размеру наночастиц  $(\text{Ag}^0)_m$ , которые требуют более высокую  $T_{\text{ann}}$  для их окисления. Очевидно, свой вклад в увеличение размеров этих наночастиц вносит и повышение толщины пленки.

Сложный характер СЛ и СВЛ пленки  $70\text{GeO}_2-10\text{Lu}_2\text{O}_3-20\text{Ag}$  (рис. 3) свидетельствует о многотипности оптических центров серебра. Наиболее однозначно здесь можно интерпретировать лишь коротковолновые составляющие в этих спектрах с  $\lambda_{\text{max}} \approx 350$  и  $220\text{ nm}$  соответственно (кривые 1). Согласно [1,2], их следует приписать запрещенным по симметрии, но разрешенным по спинеу  $4d^9 5s^1(^1D_2) \leftrightarrow 4d^{10}(^1S_0)$  переходам изолированных ионов  $\text{Ag}^+$ . Полоса люминесценции с  $\lambda_{\text{max}} \approx 450\text{ nm}$  и длинноволновая часть соответствующей ей полосы возбуждения (кривые 2) могут обуславливаться парными  $(\text{Ag}^+)_2$  центрами и/или спин-запрещенными переходами  $^3D_{1-3} \leftrightarrow ^1S_0$  изолированных  $\text{Ag}^+$ , интенсивность которых увеличивается при сильном перемешивании синглетного и триплетного состояний [2]. Длинноволновая полоса люминесценции ( $\lambda_{\text{max}} \sim 630\text{ nm}$ ), СВЛ которой простирается в видимую область спектра (кривые 3), по-видимому, имеет более сложную природу. Вклад в нее могут вносить как изолированные кластеры  $\text{Ag}_3^{2+}$  [5], так и олигомерные  $\text{Ag}_m^{n+}$ , формирующиеся на поверхности наночастиц  $(\text{Ag}^0)_m$  [6]. Небольшое коротковолновое плечо при  $\lambda \approx 440\text{ nm}$  на этой полосе, учитывая литературные данные [14,15], можно связать с поверхностными кислородно-дефицитными центрами  $(\equiv\text{Ge}-\text{O}-)_2\text{Ge}$ . Полосы возбуждения и люминесценции таких центров обусловлены синглет-триплетной системой уровней и уверенно регистрируются для пленки  $90\text{GeO}_2-10\text{Lu}_2\text{O}_3$  (кривые 4). Очевидно, при окислении  $(\text{Ag}^0)_m$  образующийся дефицит кислорода будет способствовать увеличению концентрации центров  $(\equiv\text{Ge}-\text{O}-)_2\text{Ge}$ : и они могут играть заметную роль в качестве сенсibilizаторов „кластерной“ люминесценции серебра. Судя по протяженности длинноволновой части кривой 3 в СВЛ (рис. 3, b) — она перекрывает максимум плазменной полосы, расположенной при  $\lambda \approx 430\text{ nm}$  — небольшой вклад в соответствующую полосу люминесценции возможен и от наночастиц  $(\text{Ag}^0)_m$ .

Исчезающе малая интенсивность полосы  $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$  в СЛ  $\text{Eu}-\text{Ag}$ -содержащей пленки при  $T_{\text{ann}} = 300^\circ\text{C}$  (рис. 4, a, кривая 1) свидетельствует о более высокой по сравнению с  $\text{Eu}$ -содержащей пленкой (кривая 2) инверсной симметрии оптических центров  $\text{Eu}^{3+}$ , что логично объяснить разрыхляющим влиянием  $\text{Ag}^+$  на матрицу. Увеличение интенсивности указанной полосы для пленки с  $\text{Ag}$  при  $T_{\text{ann}} = 700^\circ\text{C}$  можно связать с повышением ацентричности оптических центров из-за упрочнения матрицы, а ее заметный длинноволновый сдвиг (ср. кривые 1 и 2 на вставке рис. 4, b) свидетельствует об увеличении степени ковалентности связи  $\text{Eu}-\text{O}$ , которое возможно из-за образования цепи  $\text{Eu}-\text{O}-\text{Ag}$ .

Действительно, оценка силы единичной химической связи  $\text{Ge}^{4+}-\text{O}^{2-}$  и  $\text{Ag}^+-\text{O}^{2-}$  по методу [16] показывает, что она составляет  $\sim 1.55$  и  $1.29$  относительных единиц соответственно. Это, согласно известному правилу „поляризации и контрполяризации“, должно приводить к более слабому смещению кислорода от европия в цепи  $\text{Eu}-\text{O}-\text{Ag}$  по сравнению с  $\text{Eu}-\text{O}-\text{Ge}$  и появлению наблюдаемого сдвига. В пользу формирования таких сложных  $\text{Eu}-\text{Ag}$ -центров свидетельствует и исчезновение широкой диффузной полосы при  $\lambda < 700$  nm (ср. кривые 1 на рис. 4, *a* и *b*), обусловленной рассмотренными выше центрами серебра, которое возможно из-за повышения эффективности передачи возбуждений от них на ионы  $\text{Eu}^{3+}$  при образовании связей  $\text{Eu}-\text{O}-\text{Ag}$ . Примечательно, что структура  $\text{Eu}-\text{Ag}$ -центров при повышении  $T_{\text{ann}}$  с  $700$  до  $900^\circ\text{C}$ , судя по подобию кривых 1 на рис. 4, *b* и *c*, практически не изменяется. Структура же  $\text{Eu}$ -центров при аналогичном увеличении  $T_{\text{ann}}$ , как следует из сравнения кривых 2 с кривыми 1 на этих рисунках, претерпевает изменения, приближающие ее к структуре  $\text{Eu}-\text{Ag}$ -центров.

Наличие в СВЛ  $\text{Eu}$ -содержащей пленки с  $T_{\text{ann}} = 300^\circ\text{C}$  широкой интенсивной полосы при  $\lambda \sim 280$  nm (рис. 5, *a*, кривая 1) можно связать с передачей электронных возбуждений редкоземельному иону от органического лиганда в тартратном комплексе. Исчезновение этой полосы с одновременным многократным ослаблением коротковолновых  $f-f$ -полос и появлением интенсивной ППЗ при увеличении  $T_{\text{ann}}$  до  $700^\circ\text{C}$  (кривая 2, *a*) свидетельствует о разрушении тартратного комплекса европия в результате выгорания его органической составляющей и встраивания  $\text{Eu}^{3+}$  в матрицу  $\text{GeO}_2$  с образованием связей  $\text{Eu}-\text{O}-\text{Ge}$ . Сравнение СВЛ  $\text{Eu}-\text{Ag}$ - (рис. 5, *b*) и  $\text{Lu}-\text{Ag}$ -содержащих пленок (рис. 3, *b*) позволяет объяснить увеличение интенсивности и ширины УФ-полосы возбуждения люминесценции  $\text{Eu}^{3+}$  при  $T_{\text{ann}} = 300^\circ\text{C}$  дополнительной реализацией передачи возбуждений от большинства люминесцентных центров серебра, рассмотренных при обсуждении рис. 3. Значительное увеличение интенсивности длинноволновой части этой полосы с повышением  $T_{\text{ann}}$  от  $300$  до  $700^\circ\text{C}$  (ср. кривые 1 и 2 на рис. 5, *b*) можно объяснить совместным влиянием ряда факторов. Здесь и возрастание эффективности сенсбилизации люминесценции  $\text{Eu}^{3+}$  из-за формирования связей  $\text{Eu}-\text{O}-\text{Ag}$ , и увеличение концентрации  $\text{Ag}_m^{n+}$  с одновременным ослаблением экранирования полосы возбуждения плазмонной полосой при окислении наночастиц  $(\text{Ag}^0)_m$ , и, как показано далее при обсуждении кинетики затухания люминесценции, ослабление тушения состояния  $^5D_0$  этими наночастицами. Важно отметить, что при  $T_{\text{ann}} \approx 700^\circ\text{C}$  интенсивность в СВЛ  $\text{Eu}-\text{Ag}$ -содержащей пленки на отдельных участках (например, в области  $310-370$  nm) может на три порядка превосходить интенсивность в СВЛ пленки без серебра. Исчезновение длинноволновой составляющей широкой УФ-полосы возбуждения люминесценции  $\text{Eu}-\text{Ag}$ -содержащей пленки при  $T_{\text{ann}} = 900^\circ\text{C}$  (кривая 3

на рис. 5, *b*), т.е. в отсутствие плазмонной полосы, позволяет полагать, что ответственные за эту составляющую кластеры серебра формируются на поверхности наночастиц  $(\text{Ag}^0)_m$  и распадаются с исчезновением последних.

Реализация максимального значения  $I_{\text{lum}}$   $\text{Eu}$ -содержащей пленки при  $T_{\text{ann}} = 300^\circ\text{C}$  и  $\lambda_{\text{exc}} = 280$  nm (рис. 6, *a*, кривая 1) возможна по двум причинам: благодаря ослаблению тушения люминесценции редкоземельных ионов из-за дегидратации пленки и увеличению эффективности сенсбилизации их люминесценции в тартратном комплексе. Как известно [17], в гель-пленках  $\text{SiO}_2$  с  $T_{\text{ann}} = 300^\circ\text{C}$  концентрация ионов гидроксила достигает  $60$  mass.%, и нет оснований полагать, что в гель-пленках  $\text{GeO}_2$  она значительно ниже, т.е. тушение люминесценции при  $T_{\text{ann}} \leq 300^\circ\text{C}$  будет существенным. Однако небольшое различие между значениями  $I_{\text{lum}}$  при  $T_{\text{ann}} = 150$  и  $300^\circ\text{C}$  для случая возбуждения в слабощувствительной к локальному окружению магнитодипольной полосе  $^7F_0 \rightarrow ^5D_1$  (рис. 6, *d*, кривая 1) позволяет пренебречь дегидратацией и отдать предпочтение второй причине. Поскольку при  $T \approx 290^\circ\text{C}$  происходит удаление аммиака [18], подобное увеличение эффективности сенсбилизированной люминесценции ионов  $\text{Eu}^{3+}$  свидетельствует, что его присутствие в исходной пленке ( $T_{\text{ann}} = 150^\circ\text{C}$ ) ведет к формированию смешанных аммиачно-тартратных комплексов европия, характеризующихся меньшей эффективностью такой люминесценции. Значительное снижение  $I_{\text{lum}}$  при  $T_{\text{ann}} = 400^\circ\text{C}$  на рис. 6, *a*, очевидно, связано с дезактивацией возбужденных состояний  $\text{Eu}^{3+}$  в результате переноса энергии на продукты выгорания углерода в тартратных комплексах, о появлении которых свидетельствует наличие в ССО  $\text{Eu}$ -содержащей пленки широкой полосы с  $\lambda_{\text{max}} \approx 440$  nm, исчезающей при  $T_{\text{ann}} \approx 600^\circ\text{C}$ . Относительно низкие значения  $I_{\text{lum}}$  при  $T_{\text{ann}} > 400^\circ\text{C}$  можно объяснить невысоким поглощением при  $\lambda = 280$  nm в ППЗ оксокомплексов  $\text{Eu}$ . Сохранение характера зависимости  $I_{\text{lum}}(T_{\text{ann}})$  при  $\lambda_{\text{exc}} = 395$  nm (рис. 6, *b*, кривая 1) логично связать с высокой интенсивностью сверхчувствительной полосы  $^7F_0 \rightarrow ^5L_6$  ионов  $\text{Eu}^{3+}$  в тартратном комплексе. Радикальное же изменение хода  $I_{\text{lum}}$  в диапазоне  $T_{\text{ann}} = 600-700^\circ\text{C}$  при переходе к возбуждению с  $\lambda_{\text{exc}} = 465$  nm (рис. 6, *c*, кривая 1) можно объяснить тем, что параметр Джадда  $\Omega_6$ , определяющий интенсивность полосы  $^7F_0 \rightarrow ^5L_6$ , отражает главным образом изменение радиальной части волновой функции, а определяющий интенсивность полосы  $^7F_0 \rightarrow ^5D_2$  ( $\lambda \approx 465$  nm) параметр  $\Omega_2$  — изменение асимметрии и величину энергетической щели между конфигурациями  $4f^n$  и  $4f^{n-1}5d^1$  [19]. Что касается значительного повышения  $I_{\text{lum}}$  при увеличении  $T_{\text{ann}}$  в диапазоне  $500-700^\circ\text{C}$  на рис. 6, *d*, то для него наиболее вероятной причиной является дегидратация пленки. Уменьшение же  $I_{\text{lum}}$  при  $T_{\text{ann}} > 700^\circ\text{C}$  в этом случае, очевидно, связано с сокращением расстояний  $\text{Eu}-\text{Eu}$  в результате уплотнения пленки и интенсификации процессов самотушения [20] и/или ее частичного испарения [21].

Вполне естественно, что аналогичное поведение  $I_{lum}$  на начальном этапе отжига при  $\lambda_{exc} = 280$  и  $395$  nm характерно и для Eu–Ag-содержащей пленки (кривые 2 на рис. 6, *a* и *b*), в которой также присутствуют тартратные комплексы Eu. При этом значительно более низкие величины  $I_{lum}$  свидетельствуют об эффективном тушении люминесценции  $Eu^{3+}$  наночастицами  $(Ag^0)_m$ . Многократное повышение  $I_{lum}$  этой пленки при данных  $\lambda_{exc}$  и  $T_{ann} = 700^\circ C$  обусловлено причинами, перечисленными при обсуждении СВЛ, изображенного кривой 2 на рис. 5, *b*. Основной причиной резкого снижения  $I_{lum}$  при  $T_{ann} > 700^\circ C$  с учетом активизации процесса окисления наночастиц серебра при этих температурах (ср. кривые 1–5 на рис. 2), по-видимому, является тушение люминесценции  $Eu^{3+}$  в результате переноса возбуждений на триплетное состояние формирующихся многомеров окисленного серебра с его последующей безызлучательной релаксацией. В пользу такого объяснения свидетельствуют и значительно более низкие величины  $I_{lum}$  для Eu–Ag-содержащей пленки при  $T_{ann} = 850^\circ C$ , когда имеет место практически полное окисление  $(Ag^0)_m$ . Близкий к симбатному ход кривых 1 и 2 при  $\lambda_{exc} = 465$  и  $530$  nm и  $T_{ann} \geq 500^\circ C$  (рис. 6, *c* и *d*) указывает на то, что наблюдаемая зависимость  $I_{lum}(T_{ann})$  для пленки с серебром в данных случаях обусловлена теми же причинами, что и для пленки без него. При этом более слабую люминесценцию  $Eu^{3+}$  в присутствии серебра можно связать с ее тушением вначале наночастицами  $(Ag^0)_m$ , а затем многомерами окисленного серебра.

Здесь следует обратить внимание на отсутствие превышения интенсивности люминесценции Eu–Ag-содержащей пленки над Eu-содержащей при возбуждении в полосе  ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$  (рис. 6, *c*), приходящейся на область максимальной интенсивности плазмонной полосы, но лежащей за пределами полосы возбуждения сенсibilизатора (кривая 2 на рис. 5, *b*). Это позволяет заключить, что увеличение вероятности соответствующего перехода для ионов  $Eu^{3+}$ , расположенных вблизи наночастиц  $(Ag^0)_m$ , не имеет места или обусловленный им прирост доли поглощенных квантов существенно уступает их потере в результате тушения и гашения люминесценции. Естественно, данное заключение справедливо при отсутствии значительного уменьшения интенсивности перехода  ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$  при формировании сложных Ln–Ag-центров.

Существенная неэкспоненциальность кинетики затухания люминесценции  $Eu^{3+}$  и малая величина  $\bar{\tau}$  для пленки  $80GeO_2-20Eu_2O_3$  при  $T_{ann} = 600^\circ C$  (кривая 1 на рис. 7, *a*), вероятнее всего, вызваны дезактивацией состояния  ${}^5D_0$  путем размена возбуждений на колебания ионов гидроксила. В пользу такого объяснения свидетельствует и значительное уменьшение неэкспоненциальности кинетической кривой при  $T_{ann} = 750^\circ C$  (кривая 2, *a*), когда происходит более эффективное замещение ионов гидроксила мостиковым кислородом по реакции  $\equiv Ge-OH + HO-Ge \equiv \rightarrow \equiv Ge-O-Ge \equiv + H_2O \uparrow$ .

Судя по незначительному изменению формы кинетической кривой и величины  $\bar{\tau}$  при повышении  $T_{ann}$  до  $850^\circ C$  (кривая 3, *a*), дальнейший отжиг мало влияет на дегидратацию пленки и остаточная неэкспоненциальность процесса высвечивания, скорее всего, обусловлена дисперсией постоянных затухания в пределах активаторного ансамбля.

Значительное увеличение неэкспоненциальности распада состояния  ${}^5D_0$  ионов  $Eu^{3+}$  и уменьшение постоянной его дальнейшей стадии при наличии серебра и  $T_{ann} = 600^\circ C$  (ср. кривые 1 на рис. 7) можно связать с переносом возбуждений на наночастицы  $(Ag^0)_m$ , концентрация которых, судя по кривым 2 и 3 на рис. 2, велика. Здесь обращает на себя внимание совпадение в пределах ошибки эксперимента значений  $\bar{\tau}$  для пленок  $80GeO_2-20Eu_2O_3$  и  $70GeO_2-20Eu_2O_3-10Ag$  при  $T_{ann} = 750^\circ C$  (кривые 2 на рис. 7, *a* и *b*). Согласно [11], в отсутствие плазмонного резонанса энергия возбуждения активатора диссипирует в металлической наночастице тем эффективнее, чем меньше ее радиус и расстояние активатор–наночастица. Поэтому слабое тушение люминесценции  $Eu^{3+}$  в данном случае можно объяснить главным образом „разбуханием“ оболочек из оксидоподобных структур, формирующихся на поверхности наночастиц серебра в результате их окисления, и соответствующим увеличением расстояния  $(Ag^0)_m-Eu^{3+}$ . Указанное совпадение значений  $\bar{\tau}$  при наличии перекрытия плазмонной и  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_j$ -полос является дополнительным свидетельством отсутствия в Eu–Ag-содержащих пленках увеличения вероятности оптических переходов редкоземельного активатора. Прогрессирующее с увеличением концентрации Ag ускорение процесса затухания при  $T_{ann} = 850^\circ C$  (ср. кривые 3), т. е. практически в отсутствие наночастиц  $(Ag^0)_m$ , указывает на появление нового канала тушения люминесценции. Данный факт подкрепляет сделанное при обсуждении рис. 6 предположение о тушении люминесценции  $Eu^{3+}$  через триплетное состояние многомеров окисленного серебра и позволяет заключить, что оно расположено ниже состояния  ${}^5D_0$ . Следует отметить, что скорость неэкспоненциального затухания люминесценции характеризуется функцией  $Y = \ln I_{max}/I(t) - t/\tau_f$ , где  $\tau_f$  — постоянная экспоненты конечного участка высвечивания. В рассмотренных случаях функция  $Y$  удовлетворительно аппроксимируется линейной зависимостью от  $t^{1/2}$ . Это позволяет сделать вывод о диполь-дипольном механизме взаимодействия  $Eu^{3+}$  с соответствующими тушителями люминесценции. Что касается отмеченного при описании рис. 7 значительного ускорения начальной стадии процесса затухания сенсibilизированной люминесценции при переходе от возбуждения через ППЗ и  $Ag^+$  ( $\lambda_{exc} = 213$  nm) к возбуждению при  $\lambda_{exc} = 266$  и  $395$  nm, то этот факт требует дополнительного исследования.

Синглетный сигнал в ЭПР-спектре пленки  $70GeO_2-10Eu_2O_3-20Ag$  (рис. 8, *a*), наблюдающийся при  $T_{ann} \leq 700^\circ C$ , в основном обуславливается радикалами, образующимися из органических компонент

пленки в процессе ее отжига. Парамагнитные центры с  $g \approx 2.002-2.004$  для полученной без добавления органических веществ пленки  $80\text{GeO}_2-20\text{Ag}$  (рис. 8, *b*), которые не исчезают при  $T_{\text{ann}} = 700^\circ\text{C}$  и  $t_{\text{ann}} = 30 \text{ min}$ , могут быть отнесены к сигналам от ультрадисперсных частиц металлического серебра. Как известно [22], эффекты квантования орбитального движения электронов в ультрадисперсных ( $< 50 \text{ \AA}$ ) металлических частицах позволяют наблюдать их методом ЭПР. Подтверждает такое отнесение и совпадение полуширины сигнала ЭПР и значения  $g$ -фактора для данной пленки с наблюдаемыми для ультрадисперсных частиц серебра в цеолитах [23]. Наблюдающийся для этой пленки при  $T_{\text{ann}} = 350^\circ\text{C}$  асимметричный триплет (кривая 1, *b*), исчезающий при  $T_{\text{ann}} = 500^\circ\text{C}$  (кривая 2, *b*), можно отнести к радикалу  $\bullet\text{NO}_2$ , возникающему в результате реакции  $\text{NO}_2^- + \text{Ag}^+ \rightarrow \bullet\text{NO}_2 + \text{Ag}^0$  или других окислительно-восстановительных процессов с участием  $\text{NO}_2^-$ . Не вызывает затруднений и интерпретация анизотропного дублета, наблюдающегося при  $T_{\text{ann}} = 700^\circ\text{C}$  (кривая 3, *b*), параметры которого хорошо соответствуют параметрам центров  $\text{Ag}^{2+}$  [24]. Известно [25], что эти центры поглощают в широкой полосе при  $\lambda \sim 280 \text{ nm}$  и, по-видимому, также могут участвовать в сенсibilизации, однако их концентрация невелика — ее оценка путем двойного интегрирования спектра и сопоставления его со стандартом (четвертая линия спектра  $\text{Mn}^{2+}$ ) дает величину  $\sim (7 \pm 3) \cdot 10^{14} \text{ ions/g}$ .

Отсутствие сигналов от обладающих парамагнетизмом изолированных атомов  $\text{Ag}^0$  — эти сигналы наблюдаются в виде дублетов с константой сверхтонкой структуры  $\sim 500-700 \text{ G}$  [26] — позволяет утверждать, что в исследованных пленках атомарное серебро не стабилизируется. Это же можно сказать и в отношении кластеров  $\text{Ag}_3^{2+}$ , дающих сигналы в области  $3000-3500 \text{ G}$  [27]. Однако для более крупных кластеров ситуация не так однозначна. Например, при  $m \sim 10$  и симметричном строении кластера величина константы спин-спинового взаимодействия и полуширина линий будут близкими, что может привести к взаимогашению линий поглощения и затруднению наблюдения его ЭПР-спектра. Еще сложнее ситуация с несимметричными кластерами, в которых неспаренный электрон взаимодействует с ядрами  $\text{Ag}$  с разными константами сверхтонкой структуры. Так, для кластера с семью ядрами серебра в ЭПР-спектре может наблюдаться до 128 слабоинтенсивных линий и такой спектр будет потерян в шумах. Естественно, что регистрация взаимодействующих с наночастицами  $(\text{Ag}^0)_m$  олигомерных кластеров на их поверхности будет еще более проблематичной. Поэтому можно утверждать, что результаты ЭПР-исследования не противоречат предложенной интерпретации об ответственности за длинноволновую составляющую полосы возбуждения сенсibilизированной люминесценции  $\text{Eu}^{3+}$  олигомерных кластеров  $\text{Ag}_m^{n+}$ , формирующихся на наночастицах серебра в процессе их окисления.

Наличие на дифрактограммах 30-слойной пленки  $70\text{GeO}_2-10\text{Eu}_2\text{O}_3-20\text{Ag}$  (рис. 9) рефлексов, соответствующих металлическому серебру, при  $T_{\text{ann}}$  вплоть до  $900^\circ\text{C}$  обусловлено повышением температуры полного окисления наночастиц  $(\text{Ag}^0)_m$  с увеличением толщины пленки. Заметим, что такая многослойная пленка была выбрана с целью поиска слабых рефлексов от возможных новых фаз и с учетом отсутствия зависимости СЛ от числа слоев. Отличие полученного нами положения „серебряных“ рефлексов от литературных данных указывает на изменение в процессе отжига структурных и электронных свойств серебра в пленке по сравнению с массивным серебром. В качестве основных процессов, обуславливающих эти изменения, помимо указанных при обсуждении рис. 1 и 2, можно отметить диффузию атомов серебра в глубь пленки и, возможно, в подложку, адсорбцию кислорода и возникновение дефектных состояний серебра. Особо отметим тот факт, что при  $T_{\text{ann}} = 700^\circ\text{C}$ , когда имеют место значительное увеличение интенсивности люминесценции ионов  $\text{Eu}^{3+}$  при УФ-возбуждении и резкое снижение оптической плотности плазмонной полосы, на дифрактограммах появляются неидентифицированные рефлексы в области  $2\theta \approx 10-36^\circ$  (кривая 3 на рис. 9). Можно предположить, что эти рефлексы относятся к сложной оксидной системе, включающей  $\text{GeO}_2$ ,  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  и окисленные с поверхности наночастицы  $(\text{Ag}^0)_m$  с небольшим числом атомов. Большие же наночастицы  $(\text{Ag}^0)_m$ , судя по относительной интенсивности „серебряных“ рефлексов, существуют как отдельная кристаллическая фаза.

Отметим, что выполненное нами недавно [28] исследование зависимости  $I_{\text{lum}}$  ионов  $\text{Eu}^{3+}$  от  $T_{\text{ann}}$  для пленок системы  $\text{GeO}_2-\text{Eu}_2\text{O}_3-\text{Ag}-\text{Au}$  при возбуждении через сенсibilизатор ( $\lambda_{\text{exc}} = 280 \text{ nm}$ ) позволило выявить увеличение  $T_{\text{ann}}$ , соответствующее пиковой интенсивности сенсibilизированной люминесценции, с  $700^\circ\text{C}$  (для пленки системы  $\text{GeO}_2-\text{Eu}_2\text{O}_3-\text{Ag}$ ) до  $900^\circ\text{C}$  и более. Обнаруженный эффект является весомым аргументом в пользу доминирующего вклада в сенсibilизацию люминесценции  $\text{Eu}^{3+}$  олигомерных кластеров  $\text{Ag}_m^{n+}$  на малых наночастицах  $(\text{Ag}^0)_m$ . Действительно, замена последних на наночастицы  $(\text{Ag}^0-\text{Au}^0)_m$  и  $(\text{Au}^0)_m$ , характеризующиеся существенно большей термостойкостью, и должна приводить к смещению максимальной интенсивности сенсibilизированной люминесценции  $\text{Eu}^{3+}$  в сторону больших  $T_{\text{ann}}$ .

Важно также отметить, что значение квантового выхода сенсibilизированной люминесценции пленки  $70\text{GeO}_2-20\text{Eu}_2\text{O}_3-10\text{Ag}$  при  $T_{\text{ann}} = 700^\circ\text{C}$  и  $\lambda_{\text{exc}} = 280 \text{ nm}$  ( $\approx 80\%$ ) при учете потери испущенных квантов из-за поглощения наночастицами  $(\text{Ag}^0)_m$  при  $\lambda = 600 \text{ nm}$  дает величину, близкую к 100%. Это является дополнительным свидетельством в пользу сделанного вывода о наличии химической связи ионов  $\text{Eu}^{3+}$  с ионами и олигомерными кластерами серебра, так как именно в этом случае возможна реализация сверхобменного взаимодействия, способного обеспечить скорость передачи

возбуждений, превышающую скорость их диссипации в кластере. Такое скорректированное на перепоглощение значение  $\eta$  согласуется и с заключением о слабом тушении люминесценции редкоземельного активатора малыми наночастицами серебра из-за увеличения расстояний  $(Ag^0)_m-Eu^{3+}$  в результате „разбухания“ оксидо-подобной оболочки этих наночастиц при их окислении. По-видимому, указанное расстояние оказывается чрезмерно большим и для реализации электромагнитного взаимодействия между  $Eu^{3+}$  и  $(Ag^0)_m$ , которое могло бы привести к увеличению вероятности оптических переходов активатора в полосах, резонансных с полосой поверхностного плазмонного поглощения.

## 5. Заключение

В гель-пленках системы  $GeO_2-Eu_2O_3-Ag$  при отжиге на воздухе имеет место образование фазы германата серебра, термолит которой сопровождается формированием наночастиц  $(Ag^0)_m$  различных, в том числе и меньших 5 nm, размеров. При этом европий оказывает конкурирующее влияние на взаимодействие серебра с оксидом германия, приводя к зависимости положения полосы плазмонного поглощения наночастиц  $(Ag^0)_m$  как от концентрации Ag, так и от атомарного соотношения Ag/Eu. Кроме этих наночастиц, при дальнейшем отжиге может быть сформирована значительная доля изолированных ионов серебра и олигомерных кластеров  $Ag_m^{n+}$  на поверхности  $(Ag^0)_m$ , а также небольшое количество ионов  $Ag^{2+}$ . Одновременно имеет место образование сложных Eu-Ag-центров, представляющих собой оксокомплексы европия, химически связанные с одиночными и, возможно, парными ионами серебра и/или его олигомерными кластерами.

Реализация химических связей Eu-O-Ag позволяет добиться при  $600 < T_{ann} < 800^\circ C$  высокого (близкого к 100%) квантового выхода передачи электронных возбуждений редкоземельному активатору от ионов и олигомерных кластеров серебра. Это с учетом достаточно интенсивного поглощения УФ-излучения сенситизаторами люминесценции и слабого тушения последней малыми наночастицами  $(Ag^0)_m$  обеспечивает пленкам системы  $GeO_2-Eu_2O_3-Ag$  эффективность люминесценции, сравнимую с одноименной характеристикой пленок, активированных органическими комплексами европия. Однако необходимость наличия наночастиц  $(Ag^0)_m$ , стабилизирующих олигомерные кластеры, ограничивает возможности использования данных пленок в качестве световых трансформаторов в случаях, когда требуется отсутствие поглощения в видимой области спектра. При полном окислении  $(Ag^0)_m$  формируются многомеры окисленного серебра, тушащие люминесценцию ионов  $Eu^{3+}$ .

Авторы выражают признательность А.В. Суходолу и А.А. Суходоле за помощь в проведении измерения кинетики люминесценции.

## Список литературы

- [1] Е.Г. Бондаренко, В.О. Кабанов, О.В. Януш. ФХС **10**, 16 (1984).
- [2] E. Borsella, G. Battaglin, M.A. Garcia, F. Gonella, P. Mazzoldi, R. Polloni, A. Quaranta. Appl. Phys. A **71**, 125 (2000).
- [3] L.A. Peyser, A.E. Vinson, A.P. Bartko, R.M. Dickson. Science **291**, 103 (2001).
- [4] I. Bilharouak, F. Weill, C. Parent, G. Le Flem, B. Moine. J. Non-Cryst. Sol. **293–295**, 649 (2001).
- [5] E. Borsella, E. Cattaruzza, G. De Marchi, F. Gonella, G. Mattei, P. Mazzoldi, A. Quaranta, G. Battaglin, R. Polloni. J. Non-Cryst. Sol. **245**, 122 (1999).
- [6] M. Treguer, F. Rocco, G. Lelong, A. Le Nestour, T. Cardinal, A. Maali, B. Lounis. Solid State Sci. **7**, 812 (2005).
- [7] Z. Jiang, W. Yuan, H. Pan. Spectrochimica Acta A **61**, 2488 (2005).
- [8] S.T. Selvan, T. Hayakawa, M. Nagami. J. Phys. Chem. B **103**, 7064 (1999).
- [9] H. Nabika, S. Deki. Eur. Phys. J. D **24**, 363 (2003).
- [10] R.M. Almeida, A.C. Marques. In: Abstracts of the 13th Int. Workshop on sol-gel science and technology. University of California (2005). P. 143.
- [11] В.В. Климов, М. Дюклуа, В.С. Летохов. Квантовая электроника. **31**, 569 (2001).
- [12] С. Паркер. Фотолюминесценция растворов. Мир, М. (1972). С. 232.
- [13] S.V. Serezhkina, G.P. Shevchenko, S.K. Rakhmanov. Superlatt. Microstruct. **36**, 47 (2004).
- [14] В.А. Радциг. Хим. физика **14**, 125 (1995).
- [15] С.В. Серезкина, Е.В. Фролова, Г.П. Шевченко, Г.Е. Малашкевич. Весці НАН Беларусі. Сер. хім. навук **1**, 21 (2006).
- [16] Н.Н. Ермоленко. В сб.: Стекло, ситаллы и силикатные материалы. Вышэйш. шк., Минск (1976). В. 5. С. 3.
- [17] Г.Е. Малашкевич, Е.Н. Подденежный, И.М. Мельниченко, В.Б. Прокопенко, Д.В. Демьяненко. ФТТ **40**, 466 (1998).
- [18] Г.П. Шевченко, Л.Т. Потапенко, В.В. Свиридов. Весці НАН Беларусі. Сер. хім. навук **1**, 53 (1997).
- [19] H. Ebendorff-Heidepriem, D. Ehrt, M. Bettinelli, A. Speghini. J. Non-Cryst. Sol. **240**, 66 (1998).
- [20] Н.С. Полуэктов, Н.П. Ефрюшина, С.А. Гава. Определение микроколичеств лантаноидов по люминесценции кристаллофосфоров. Наук. думка, Киев (1976). С. 107.
- [21] М.Р. Гордова, Ю.Н. Кондратьев, В.П. Куркин, М.Ф. Попов, В.В. Сахаров, Ю.А. Соколов, А.А. Соколовский, Р.Я. Ходаловская, М.Д. Ходаловский. В сб.: Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов (Итоги науки и техники). ВИНТИ АН СССР, М. (1989). Т. 2. С. 3.
- [22] Z. Hui-Dan, Q. Jian-Rong, J. Xiong-Wei, Q. Shi-Liang, Z. Cong-Shan, G. Fu-Xi. Chin. Phys. Lett. **20**, 932 (2003).
- [23] X. Bo, L. Kevan. J. Phys. Chem. **95**, 1147 (1991).
- [24] N. Kanzaki, I. Yasumori. J. Phys. Chem. **82**, 2351 (1978).
- [25] Н.Д. Крейдл, Ф. Ассабги, Е. Булос, П. Пател. ФХС **2**, 170 (1976).
- [26] H. Yamada, J. Sadlo, K. Tamura, S. Shimomura, J. Turek, J. Michalik. Nucleonika **49**, 131 (2004).
- [27] A.V. Dmitryuk, S.E. Paramzina, A.S. Perminov, N.D. Solov'eva, N.T. Timofeev. J. Non-Cryst Sol. **202**, 173 (1996).
- [28] Г.Е. Малашкевич, Г.П. Шевченко, С.В. Серезкина, Г.А. Денисенко, П.П. Першукевич. Изв. РАН. Сер. физ. **11**, 1662 (2006).