

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

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

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

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

(Поступила в Редакцию 26 мая 1997 г.)

В окончательной редакции 16 сентября 1997 г.)

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

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

1. Материалы и методика эксперимента

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

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

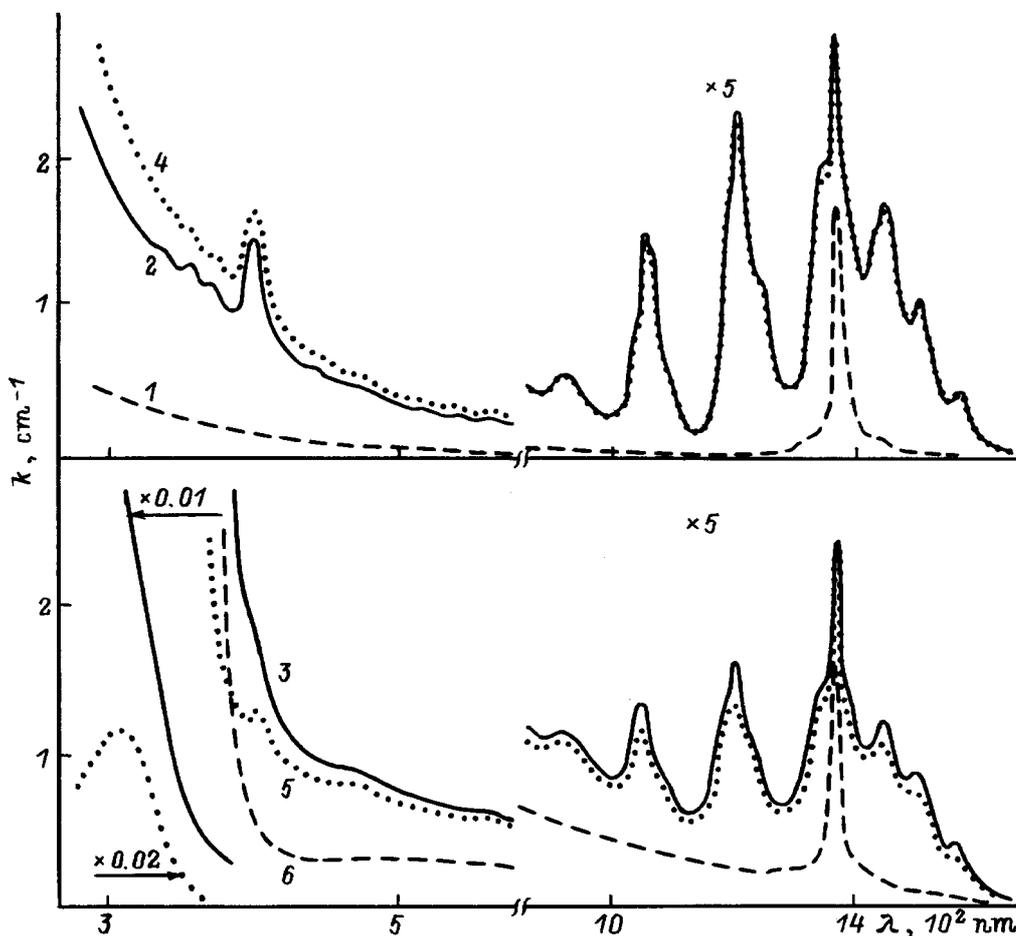


Рис. 1. Спектры светоослабления неактивированных и Sm-, Ce-Sm- и Ce-содержащих стекол, активированных путем пропитки ксерогелей. N_{Sm} (10^{19} ion/cm 3): 0 (1, 6), 3.0 (2, 4), 3.5 (3, 5); N_{Ce} (10^{19} ion/cm 3): 0 (1, 2, 4), 3.5 (3, 5), 3.7 (6). 4 и 5 — стекла, отожженные в водороде.

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

2. Результаты

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

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

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

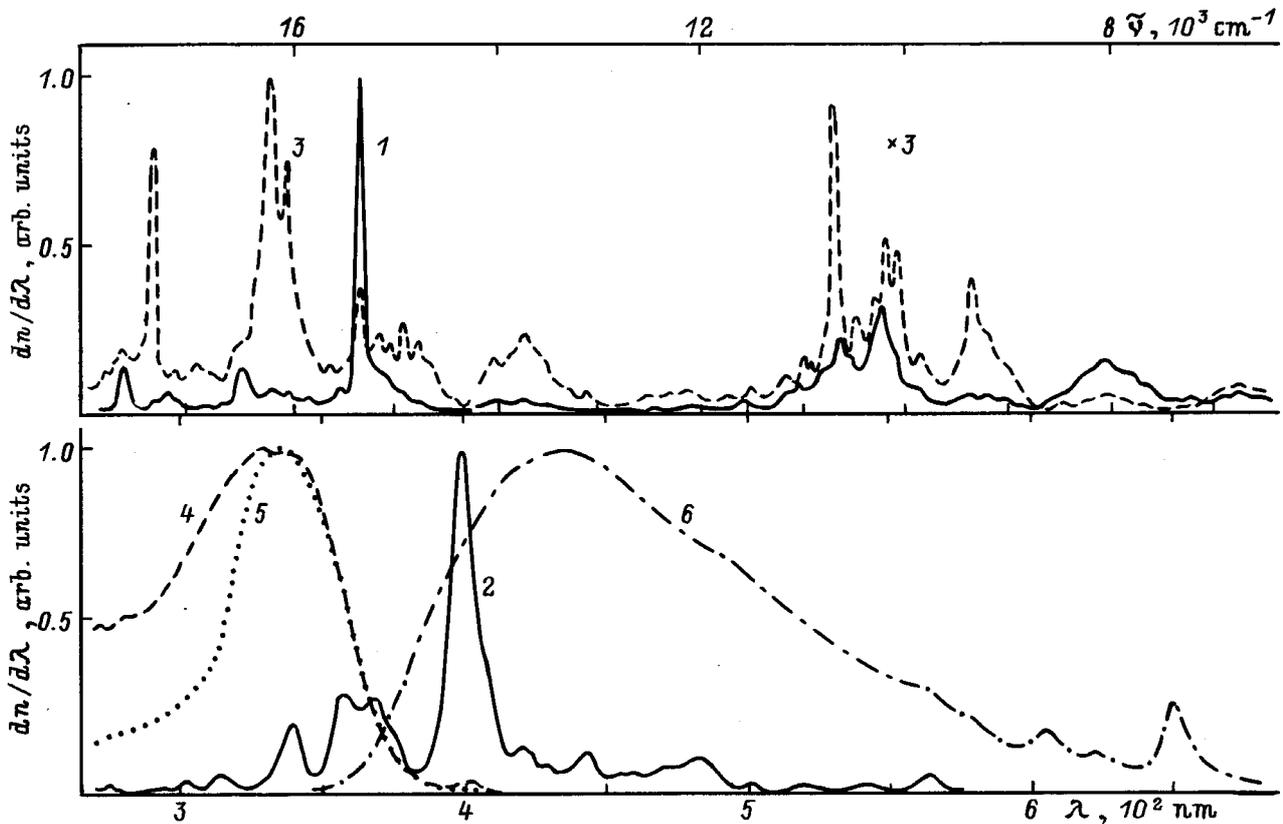


Рис. 2. Нормированные и корректированные спектры люминесценции (1, 3, 6) и ее возбуждения (2, 4, 5) Sm- и Ce-Sm-содержащих стекол, активированных на стадии золь-коллоидной системы. λ_{exc} (nm): 320 (3, 6), 400 (1); λ_{reg} (nm): 430 (5), 615 (4), 650 (2). $\Delta\lambda_{\text{exc}} = 2\Delta\lambda_{\text{reg}}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

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

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

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

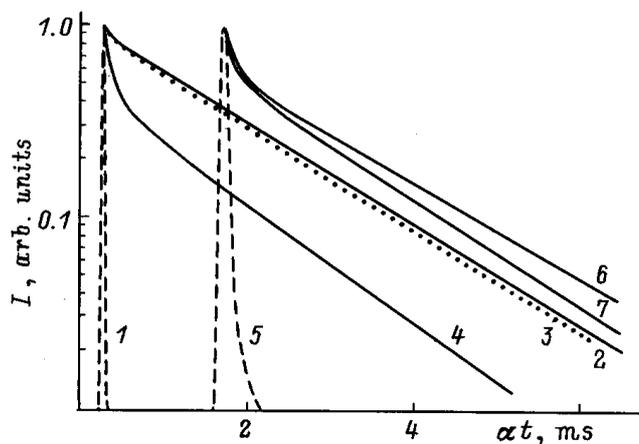


Рис. 3. Кинетика затухания люминесценции Sm-, Ce-Sm- и Ce-содержащих стекол, активированных на стадии золь-коллоидной системы. λ_{exc} (nm): 320 (4, 6, 7), 400 (2, 3); λ_{reg} (nm): 430 (6, 7), 615 (4), 650 (2, 3). $\Delta\lambda_{\text{exc}} = \Delta\lambda_{\text{reg}} = 4$ nm. N_{Sm} (10^{18} ion/cm³): 0 (6), 8,0 (3, 4, 7), 9,0 (2), N_{Ce} (10^{19} ion/cm³): 0 (2), 1,7 (6), 2,0 (3, 4, 7). I и 5 — импульсы возбуждения. $\alpha = 1$ (1–4), $2 \cdot 10^4$ (5–7).

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

На рис. 3 приведена кинетика затухания люминесценции Sm-, Ce-Sm- и Ce-содержащих стекол. Видно, что закон затухания люминесценции Sm-содержащего стекла в динамическом диапазоне изменения интенсивности 10^2 при $N_{\text{Sm}} = 9,0 \cdot 10^{18}$ ion/cm³, $\lambda_{\text{exc}} = 400$ nm и $\lambda_{\text{reg}} = 650$ nm близок к одноэкспоненциальному (кривая 2) с $\bar{\tau} \approx 1,6$ ms. При сканировании λ_{reg} либо λ_{exc} по соответствующим спектрам дисперсия $\bar{\tau}$ не превышает 15%. Увеличение N_{Sm} до $3,8 \cdot 10^{19}$ ion/cm³ не сопровождается изменением $\bar{\tau}$ и характера затухания. Для соактивированного стекла с $N_{\text{Sm}} = 0,4N_{\text{Ce}} = 8,0 \cdot 10^{18}$ ion/cm³ при $\lambda_{\text{exc}} = 400$ nm кривая затухания узкополосной люминесценции (кривая 3) подобна соответствующей кривой для одноактивированного стекла. Однако при $\lambda_{\text{exc}} = 320$ nm ее неэкспоненциальность значительно усиливается (кривая 4), а значение $\bar{\tau}$ приближается к 0,7 ms. При этом изменение скорости затухания в зависимости от λ_{exc} и λ_{reg} находится в пределах 20%. Попытка выделить стадию разгорания узкополосной люминесценции закончилась безрезультатно: при всех λ_{exc} и λ_{reg} начальный участок кинетической кривой практически совпадал с передним фронтом импульса возбуждения. Затухание широкополосной люминесценции Ce-содержащего стекла с $N_{\text{Ce}} = 9,0 \cdot 10^{18}$ ion/cm³ также отклоняется от экспоненциального закона (кривая 6), но значение ее $\bar{\tau}$ на много порядков меньше и составляет ≈ 50 ns при $\lambda_{\text{exc}} = 320$ nm и $\lambda_{\text{reg}} = 430$ nm. Для соактивированного стекла при тех же условиях возбуждения и

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

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

3. Обсуждение результатов

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

Узкие полосы светоослабления Sm- и Ce-Sm-содержащих стекол (рис. 1) обусловлены абсорбционными переходами внутри $4f^5$ -оболочки ионов Sm^{3+} [3]. Монотонное повышение k в видимой и ближней ИК-областях спектра с уменьшением λ для Sm-содержащего стекла (кривая 2) логично объяснить светорассеянием из-за его микронеоднородности, вызванной несовместимостью высококоординированных самарий-кислородных полиэдров со структурным каркасом SiO_2 . Активация церием в гораздо меньшей степени снижает оптическую однородность стекла, однако ведет к появлению поглощения в видимой и ближней ИК-областях (кривая 6), связанного с Ce-содержащими кластерами [6]. Вычитая из спектра, описываемого кривой 2, экстраполированный спектр светорассеяния, а из кривой 3 дополнительно и кривую 6, несложно определить парциальные интенсивности узких ИК-полос для обоих стекол. Приведение полученных абсорбционных спектров к одному иону Sm^{3+} показывает, что их интегральная удельная интенсивность I_{Sm} для соактивированного стекла приблизительно в 1,7 раза меньше, чем для одноактивированного. Можно назвать две причины, способные привести к подобному уменьшению I_{Sm} . Во-первых, увеличение степени ковалентности связи самарий-лиганды. Такое увеличение в силу существенно различной степени участия f - и d -оболочек в химических связях (d -оболочка расширяется сильнее) ведет к уменьшению смешивания энергетических состояний противоположной четности и усилению запрета на "вынужденные" электродипольные переходы [11]. Во-вторых, повы-

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

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

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

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

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

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

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

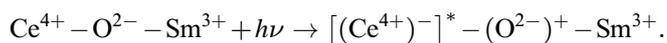
Спектр люминесценции Sm -содержащего стекла (кривая 1 на рис. 2), судя по его незначительному изменению при возбуждении в различных коротковолновых полосах, связан с внутриконтинуальными переходами ионов Sm^{3+} из метастабильного состояния (${}^4G_{5/2}$) на уровни нижней системы мультиплетов. Этот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

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

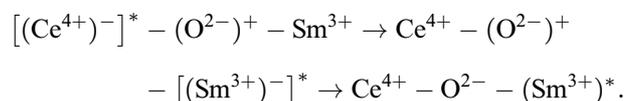
Подобие спектров люминесценции Sm- и Ce-Sm-содержащих стекол, снятых при $\lambda_{\text{exc}} \geq 400$ nm, свидетельствует об однотипности возбуждаемых в них оптических центров. Радикальное изменение узкополосного спектра люминесценции соактивированного стекла при $\lambda_{\text{exc}} = 320$ nm (кривая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

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

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



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



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

Близкая к экспоненциальной кинетика затухания люминесценции Sm-содержащего стекла (кривая 2 на рис. 3), отсутствие изменения ее характеристик при варьировании N_{Sm} в диапазоне $(9-38) \cdot 10^{18}$ ion/cm³ и малая дисперсия $\bar{\tau}$ свидетельствуют о слабом кросс-релаксационном взаимодействии ионов активатора и небольшом различии вероятностей их излучательных переходов. Практически полная идентичность кинетических кривых 2 и 3 подтверждает сделанное выше заключение об однотипности возбуждаемых при $\lambda_{\text{exc}} \geq 400$ nm оптических центров в Sm- и Ce-Sm-содержащих стеклах. Существенное усиление неэкспоненциальности затухания люминесценции ионов Sm^{3+} в соактивированных стеклах при возбуждении через полосу поглощения ионов Ce^{3+} (кривая 4) является следствием увеличения эффективности дезактивации состояния ${}^4G_{5/2}$ в результате переноса возбуждений на неупорядоченный коллектив акцепторов [18]. В качестве таковых здесь могут выступать ионы Sm^{3+} и поглощающие в видимой области спектра Ce-содержащие кластеры. Анализ кинетических кривых 3 и 4 на рис. 3 показал, что характеризующая скорость неэкспоненциального затухания люминесценции функция $Y = \ln I(0)/I(t) - t/\tau_d$, где $I(0)$ и $I(t)$ — интенсивности люминесценции в начальный (максимальная) и последующие моменты времени, τ_d — постоянная дальней экспоненты, в обоих случаях является линейной

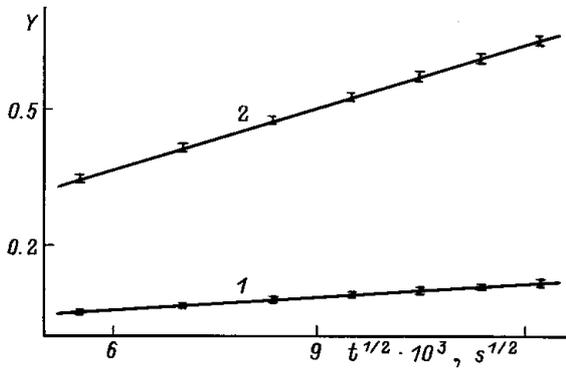


Рис. 4. Зависимость функции $Y = \ln I(0)/I(t) - t/\tau_d$ от $t^{1/2}$ для кинетики затухания люминесценции Ce–Sm-содержащего стекла. λ_{exc} (nm): 320 (2), 400 (1); λ_{reg} (nm): 615 (2), 650 (1). $N_{\text{Sm}} = 0.4N_{\text{Ce}} = 8.0 \cdot 10^{18}$ ion/cm³.

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

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

В заключение оценим концентрацию описанных Ce–Sm-центров. Очевидно, что она близка к величине произведения N_{Ce} на квантовый выход сенсibilизации люминесценции ионов Sm^{3+} (η). Этот выход можно рассчитать путем сравнения интенсивностей "цериевой" и "самариевой" полос при 330 и 400 nm в спектрах поглощения и возбуждения сенсibilизированной люминесценции по формуле $\eta = (\beta_{\text{Sm}} k_{\text{Sm}} dn_{\text{Ce}}/d\lambda)/(k_{\text{Ce}} dn_{\text{Sm}}/d\lambda)$, где β — доля квантов, поглощенных ионами Sm^{3+} . Определяя входящие в приведенную формулу параметры для стекла с $N_{\text{Sm}} = 0.4N_{\text{Ce}} = 8.0 \cdot 10^{18}$ ion/cm³ по кривой 4 на рис. 2 и изображенному на рис. 5 интегральному (кривая 1) и выделенному из него известным методом [6,20] "самариевому" (кривая 2) спектрам поглощения, вполучаем η не менее 4%. В таком случае концентрация Ce–Sm-центров будет находиться на уровне $0.8 \cdot 10^{18}$ ion/cm³, составляя 10% от N_{Sm} . Заметим, что это значение получено для стекла, активированного на стадии золь-коллоидной системы. Естественно, для активированного путем пропитки ксерогеля стекла с $N_{\text{Sm}} = N_{\text{Ce}} = 3.5 \cdot 10^{19}$ ion/cm³ (рис. 1) доля Ce–Sm-центров будет существенно выше, что и может являться причиной наблюдаемого снижения I_{Sm} .

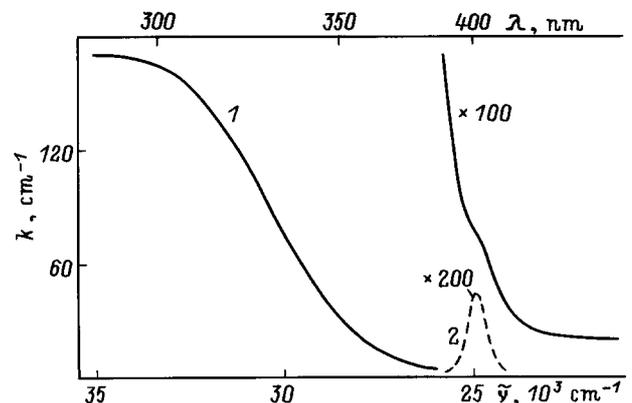


Рис. 5. Спектр поглощения Ce–Sm-содержащего стекла (1) и его вычисленная компонента, обусловленная ионами Sm^{3+} (2). $N_{\text{Sm}} = 0.4N_{\text{Ce}} = 8.0 \cdot 10^{18}$ ion/cm³.

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

Список литературы

- [1] *Перспектив фирми "Kigre, Inc."*. Laser Pumping Chambers & Laser Cavity Filters. (1993). 12 p.
- [2] Г.Е. Малашкевич, В.И. Александров, А.Л. Блинов, М.А. Борик. Ас СССР № 1334624 (1987).
- [3] И.А. Жмырева, В.П. Колобков, Г.О. Карапетян, Е.Г. Бондаренко. ФПС **8**, 1, 67 (1968).
- [4] M.C. Farries, P.R. Morkel, J.E. Townsend. Proc. SPIE Int. Soc. Eng. (USA) **1171**, 271 (1990).
- [5] Э.Л. Демская, С.С. Пивоваров. ФХС **16**, 4, 605 (1990).
- [6] G.E. Malashkevich, E.N. Poddenezhny, I.M. Melnichenko, A.A. Boiko. J. Non-Cryst. Sol. **188**, 107 (1995).
- [7] G.E. Malashkevich, E.N. Poddenezhny, I.M. Melnichenko, V.E. Gaishun. In: Proc. 17th Int. Congress on Glass. Beijing (1995). V. 4. P. 320.
- [8] Г.Е. Малашкевич. Препринт Института физики АН БССР № 397. Минск (1982). 17 с.
- [9] С. Паркер. Фотолюминесценция растворов. Мир, М. (1972). С. 232.
- [10] А.Р. Силинь, А.Н. Трухин. Точечные дефекты и элементарные возбуждения в кристаллическом и стеклообразном SiO_2 . Зинатне, Рига (1985). 244 с.
- [11] М.И. Гайдук, В.Ф. Золин, Л.С. Гайгерова. Спектры люминесценции европия. Наука, М. (1974). С. 59.
- [12] В.П. Колобков, П.И. Кудряшов, Г.А. Старостина, В.И. Широков. ФХС **5**, 3, 448 (1979).
- [13] В.К. Леко, О.В. Мазурин. Свойства кварцевых стекол. Наука, Л. (1985). С. 21.
- [14] W.T. Carnall, P.R. Fields, K. Rajnak. J. Chem. Phys. **49**, 4424 (1968).
- [15] Г.Е. Малашкевич, А.Г. Базылев, М.А. Борик, П.А. Горбунов. ФТТ **35**, 9, 2425 (1993).
- [16] В.И. Арбузов, М.Н. Толстой, М.А. Элертс, Я.С. Трокуш. ФХС **13**, 4, 581 (1987).
- [17] Н.С. Полуэктов, Н.П. Ефрюшина, С.А. Гава. Определение микроколичеств лантаноидов по люминесценции кристаллофосфоров. Наук. думка, Киев (1976). С. 58.
- [18] Th. Forster. Z. Naturforsch. **4a**, 321 (1949).
- [19] А.Г. Аванесов, Т.Т. Басиев, Ю.К. Воронько, Б.И. Денкер, А.Я. Карасик, Г.В. Максимова, В.В. Осико, В.Ф. Писаренко, А.М. Прохоров. ЖЭТФ **77**, 5(11), 1771 (1979).
- [20] Г.Е. Малашкевич, Е.Н. Подденежный, И.М. Мельниченко, А.А. Бойко, Л.Г. Бражник. Опт. и спектр. **78**, 1, 84 (1995).