

# Кварцевые гель-стекла с высокой эффективностью сенсibilизации люминесценции в системе $\text{Ce}^{3+}-\text{Tb}^{3+}$

© Г.Е. Малашкевич, Г.И. Семкова, А.П. Ступак, А.В. Суходолов

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

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

(Поступила в Редакцию 27 октября 2003 г.)

Исследованы Tb- и Ce-Tb-содержащие стекла, полученные путем прямого перехода „золь-гель-стекло“. Установлено существование в однолегированном стекле двух основных типов оптических центров: изолированных и сложных соответственно со слабым и сильным кроссрелаксационным тушением люминесценции из состояния  $^5D_3$  ионов  $\text{Tb}^{3+}$ . С использованием спекания соактивированных ксерогелей в кислороде сформированы сложные  $\text{Ce}^{4+}-\text{Tb}^{3+}(\text{Tb}^{4+})$ -центры, которые путем последующего насыщения полученных стекол водородом трансформированы в  $\text{Ce}^{3+}-\text{Tb}^{3+}$ -центры с эффективной люминесценцией из состояния  $^5D_4$  при возбуждении в полосах поглощения ионов  $\text{Ce}^{3+}$ .

Работа частично поддержана программой НАТО „Наука — миру“ (грант SfP 977980), Белорусским республиканским фондом фундаментальных исследований (грант Ф02Р-003) и республиканской программой ориентированных фундаментальных исследований NANOTECH (задание 4.14).

Стекла, активированные ионами  $\text{Tb}^{3+}$ , уже в течение многих десятилетий представляют интерес в качестве различных световых переизлучателей и катодолюминесцирующих экранов [1–6]. Естественно, основные закономерности люминесценции таких материалов к настоящему времени известны. В частности, установлено, что при высоких концентрациях активатора имеет место кроссрелаксационное тушение люминесценции из состояния  $^5D_3$  по схемам  $\text{Tb}^{3+}(^5D_3 \rightarrow ^7F_{0,1})-\text{Tb}^{3+}(^7F_6 \rightarrow ^5D_4)$  и  $\text{Tb}^{3+}(^5D_3 \rightarrow ^5D_4)-\text{Tb}^{3+}(^7F_6 \rightarrow ^7F_{0,1})$  с возбуждением состояния  $^5D_4$  [6–8]. Однако до сих пор остается открытой проблема увеличения световых выходов Tb-содержащих стекол при УФ-возбуждении, из-за высокочастотного положения интенсивных полос поглощения, соответствующих межконфигурационным переходам  $4f^8 \rightarrow 4f^7(^8S_{7/2})5d^1(T_2)$ ,  $4f^7(^8S_{7/2})5d^1(E)$  [6] и относительно малой эффективности передачи возбуждений от известных сенсibilизаторов люминесценции. Например, при использовании в качестве последних ионов  $\text{Ce}^{3+}$  [9,10] и  $\text{Sn}^{2+}$  [3] эффективность передачи возбуждений не превышает 40 и 20% соответственно.

В настоящей работе предпринята попытка решения этой проблемы для кварцевых гель-стекол путем формирования цепочек Ce–O–Tb с конфигурацией, близкой к коллинеарной, которая обеспечивает максимальное перекрытие „оптических“ орбиталей донора и акцептора энергии [7]. Как известно [11–15], такая конфигурация может реализоваться в сложных  $\text{Ce}^{4+}-\text{Ln}^{3+}$ -центрах, представляющих собой оксидные наночастицы  $\text{CeO}_2$ , в которых часть ионов  $\text{Ce}^{4+}$  замещена ионами  $\text{Ln}^{3+}$  [16]. Причем, как показано в [17], использование относительно низкотемпературного ( $T \leq 1000^\circ\text{C}$ ) насыщения кварцевых стекол с подобными сложными центрами водородом способно привести к полному восстановлению ионов  $\text{Ce}^{4+}$  до  $\text{Ce}^{3+}$  без релаксации их локального

окружения к равновесному с новым зарядовым состоянием. Это позволяет реализовать условия для максимально эффективной внутрицентральной сенсibilизации люминесценции как лабильными фотовосстановленными ионами  $(\text{Ce}^{4+})^-$  [11–15], так и их стабильными аналогами. Параллельно мы попытались выяснить концентрационные особенности „спектроскопического поведения“ ионов  $\text{Tb}^{3+}$  в кварцевых гель-стеклах.

## 1. Материалы и методика эксперимента

Опытные образцы были получены путем прямого перехода „золь-гель-стекло“ по известному методу [12]. Активация осуществлялась пропиткой пористых ксерогелей<sup>1</sup> раствором соответствующих оксидов с различной концентрацией  $C_{Ln}$  в  $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HCl} + \text{H}_2\text{O}$ . Все используемые реактивы имели квалификацию не хуже ХЧ. Tb-содержащие стекла спекались на воздухе, а соактивированные — главным образом в кислороде для уменьшения доли поглощающих в видимой области спектра группировок  $\text{Ce}^{4+}-\text{O}-\text{Ce}^{3+}$  (Ce-содержащие кластеры) [18]. Температура спекания стекол во всех случаях составляла  $1250^\circ\text{C}$ . Восстановление соактиваторов осуществлялось путем отжига полученных стекол в водороде при  $T \approx 950^\circ\text{C}$ .

Спектры светоослабления регистрировались на спектрофотометре „Cary-500“ и представлялись в виде зависимости натурального показателя светоослабления  $k$  от длины волны  $\lambda$ . Спектры люминесценции (СЛ) и ее возбуждения (СВЛ) регистрировались на спектрофлуориметре СДЛ-2, исправлялись [19], нормировались

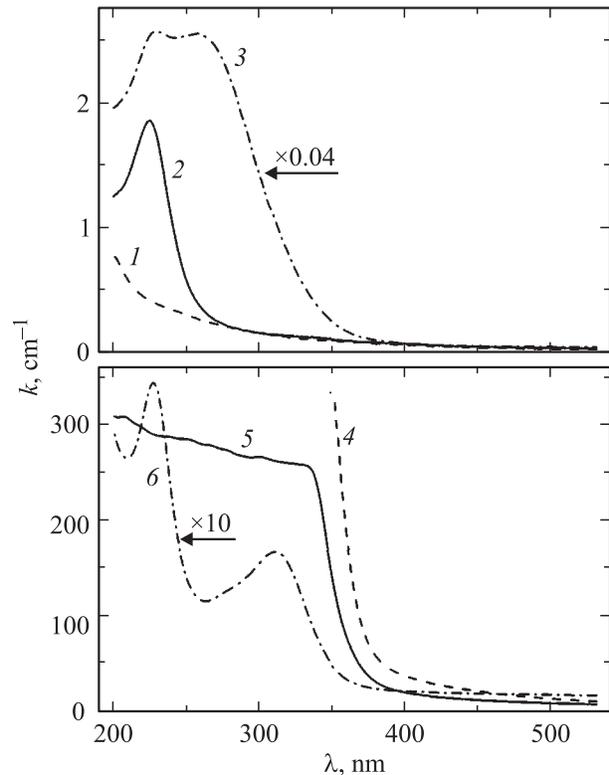
<sup>1</sup> Авторы выражают признательность Б.В. Плющу за синтез ксерогелей.

(путем приведения их максимума к единице) и представлялись в виде зависимости числа квантов на единичный интервал длин волн  $dN/d\lambda$  от  $\lambda$ . Для ослабления перепоглощения и гашения люминесценции в соактивированных образцах использовалось фронтальное возбуждение, а их толщина при необходимости уменьшалась до  $100\ \mu\text{m}$ . Барицентры сложных спектральных контуров вычислялись через их моменты по известной формуле  $\bar{\nu} = \int \nu k(\nu) d\nu / \int k(\nu) d\nu$ , где  $\nu$  — волновое число. Кинетика люминесценции исследовалась с помощью цифрового осциллографа С9–8 при возбуждении третьей ( $\lambda = 355\ \text{nm}$ ) и четвертой ( $\lambda = 266\ \text{nm}$ ) гармониками моноимпульсного неодимового лазера. Постоянная цепи регистрации составляла не более 0.02 от средней длительности исследуемого процесса. Средняя длительность затухания люминесценции определялась по формуле  $\bar{\tau} = I_{\text{max}}^{-1} \int I(t) dt$ . Квантовый выход люминесценции  $\eta$  ионов  $\text{Tb}^{3+}$  определялся сравнительным методом [19]. В качестве эталона использовалось Sn-содержащее стекло, значение  $\eta$  для которого определялось абсолютным методом [20]. Все спектральные измерения проведены при  $T = 298\ \text{K}$ .

## 2. Результаты

На рис. 1 изображены спектры светоослабления Tb- и Ce-Tb-содержащих стекол. Здесь же для сравнения приведен и одноименный спектр неактивированного стекла (кривая 1). Как видно, Tb-содержащее стекло с  $C_{\text{Tb}} = 1.0\ \text{mass.}\%$  характеризуется широкой бесструктурной полосой с максимумом при  $\lambda \sim 225\ \text{nm}$  (кривая 2). Форма этой полосы практически не зависит от  $C_{\text{Tb}}$ , а интенсивность изменяется пропорционально значению данного параметра при варьировании его в интервале 0.1–3.0 mass.%. В спектре спеченного на воздухе соактивированного стекла с  $C_{\text{Ce}} = C_{\text{Tb}} = 1.0\ \text{mass.}\%$  дополнительно появляется интенсивная и широкая полоса при  $\lambda \approx 260\ \text{nm}$  (кривая 3). Четырехкратное увеличение в соактивированном стекле  $C_{\text{Ce}}$  при спекании в кислороде сопровождается многократным повышением интенсивности поглощения при  $\lambda < 400\ \text{nm}$  и появлением относительно слабого поглощения в более длинноволновой области (кривая 4), придающего стеклу коричневый оттенок. Отжиг этого стекла в водороде ведет к исчезновению поглощения при  $\lambda > 400\ \text{nm}$  и значительному снижению интенсивности УФ-полосы (кривая 5), а для стекла с  $C_{\text{Ce}} = C_{\text{Tb}} = 1.0\ \text{mass.}\%$  — еще и к появлению глубокого спектрального провала при  $\lambda \sim 260\ \text{nm}$  (кривая 6).

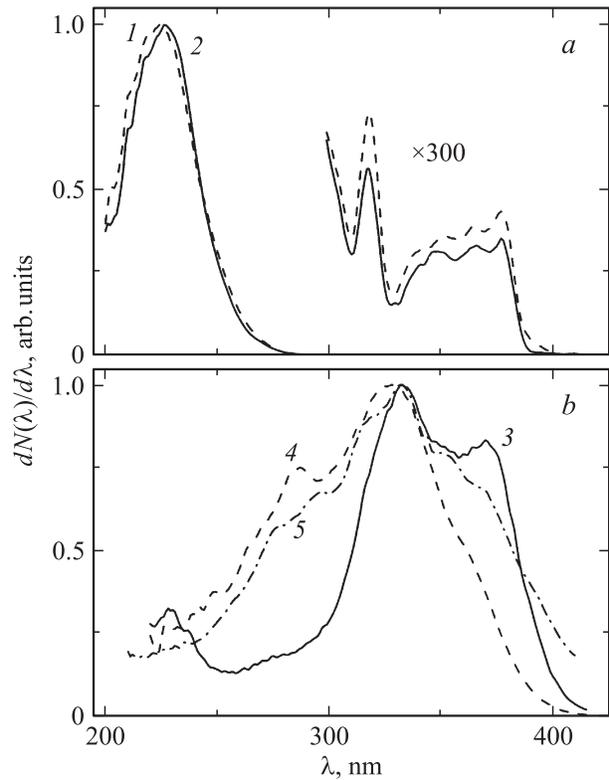
На рис. 2 изображены СЛ Tb- и Ce-Tb-содержащих стекол. Видно, что спектр Tb-содержащего стекла с  $C_{\text{Tb}} = 0.1\ \text{mass.}\%$  при длине волны возбуждения  $\lambda_{\text{exc}} = 220\ \text{nm}$  представлен серией узких полос в УФ- и видимой областях, обусловленных переходами из состояний  $^5D_3$  и  $^5D_4$  [8] (кривая 1). Увеличение  $C_{\text{Tb}}$  до 3.0 mass.% сопровождается в основном многократным



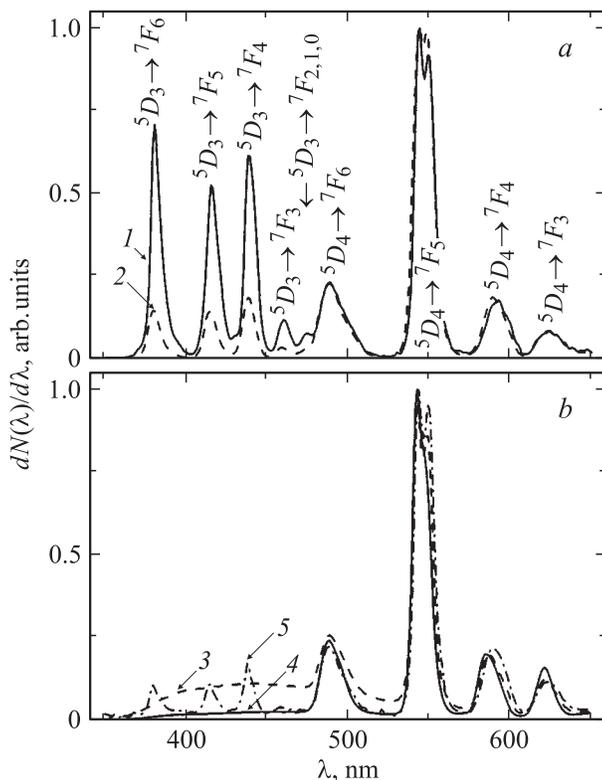
**Рис. 1.** Спектры светоослабления нелегированных (1), Tb- (2) и Ce-Tb-содержащих (3–6) кварцевых стекол, спеченных на воздухе (1–3, 6) и в кислороде (4, 5) до (4) и после (5, 6) отжига в водороде.  $C_{\text{Tb}}, \text{mass.}\%$ : 1.0 (2–6).  $C_{\text{Ce}} = 1.0$  (3, 6) и 4.0 (4, 5).

ослаблением полос  $^5D_3 \rightarrow ^7F_j$ , заметным перераспределением их относительных интенсивностей и небольшим коротковолновым смещением барицентров (кривая 2). Смещение  $\lambda_{\text{exc}}$  с максимума на край ФУ-полосы поглощения стекла с  $C_{\text{Tb}} = 0.1\ \text{mass.}\%$  ведет главным образом к заметному (в пределах 20%) снижению относительной интенсивности переходов  $^5D_3 \rightarrow ^7F_j$ . Спектр соактивированного стекла с  $C_{\text{Ce}} = 4.0\ \text{mass.}\%$  и  $C_{\text{Tb}} = 1.0\ \text{mass.}\%$  при  $\lambda_{\text{exc}} = 330\ \text{nm}$  представлен широкой полосой с максимумом при  $\lambda \sim 450\ \text{nm}$ , на длинноволновое „крыло“ которой накладываются узкие полосы  $^5D_4 \rightarrow ^7F_j$  (кривая 3). Отжиг этого стекла в водороде приводит к значительному ослаблению относительной интенсивности широкой полосы ( $\lambda_{\text{exc}} = 330\ \text{nm}$ ) и небольшому перераспределению интенсивности и изменению положения и формы узких полос (кривая 4). При сканировании  $\lambda_{\text{exc}}$  по УФ-полосе поглощения такого стекла имеет место лишь незначительное перераспределение относительных интенсивностей спектральных полос. Снижение  $C_{\text{Ce}}$  в насыщенном водородом соактивированном стекле до 1.0 mass.% на характере описанного СЛ не отражается, но сопровождается повышением доли квантов, испускаемых в широкой полосе при  $\lambda \sim 450\ \text{nm}$  ( $\lambda_{\text{exc}} = 330\ \text{nm}$ ), и появлением при  $\lambda_{\text{exc}} = 220\ \text{nm}$  слабых полос, обусловленных переходами  $^5D_3 \rightarrow ^7F_j$  (кривая 5).

На рис. 3 изображены СВЛ Тб- и Се-Тб-содержащих стекол. Как видно, спектр Тб-содержащего стекла с  $C_{Tb} = 0.1 \text{ mass.}\%$  при длине волны регистрации  $\lambda_{\text{рег}} = 545 \text{ nm}$  состоит из интенсивной широкой полосы с  $\lambda_{\text{max}} \sim 225 \text{ nm}$  и ряда слабых узких полос при  $\lambda > 300 \text{ nm}$  (кривая 1). При  $\lambda_{\text{рег}} = 438 \text{ nm}$  имеет место заметный ( $\approx 2 \text{ nm}$  или  $350 \text{ cm}^{-1}$ ) коротковолновый сдвиг барицентра интенсивной полосы и небольшое изменение контура длинноволновой группы узких полос (кривая 2). Увеличение  $C_{Tb}$  до  $3.0 \text{ mass.}\%$  принципиальным изменением приведенных спектров не сопровождается. Не нарушает их характера и сканирование  $\lambda_{\text{рег}}$  по наиболее интенсивным полосам люминесценции. Для соактивированного стекла с  $C_{Ce} = 4.0 \text{ mass.}\%$  и  $C_{Tb} = 1.0 \text{ mass.}\%$  при  $\lambda_{\text{рег}} = 545 \text{ nm}$  появляется новая относительно интенсивная и широкая двугорбая полоса с барицентром при  $\lambda \sim 350 \text{ nm}$  (кривая 3), которая после отжига в водороде трансформируется в широкую слабоструктурную полосу с максимумом при  $\lambda \sim 330 \text{ nm}$  (кривая 4). Спектр возбуждения широкополосной люминесценции этого стекла ( $\lambda_{\text{рег}} = 450 \text{ nm}$ ) отличается от кривой 4 главным образом существенным увеличением интенсивности его длинноволнового крыла (кривая 5). При снижении  $C_{Ce}$  до  $1.0 \text{ mass.}\%$  спектр отожженного соактивированного



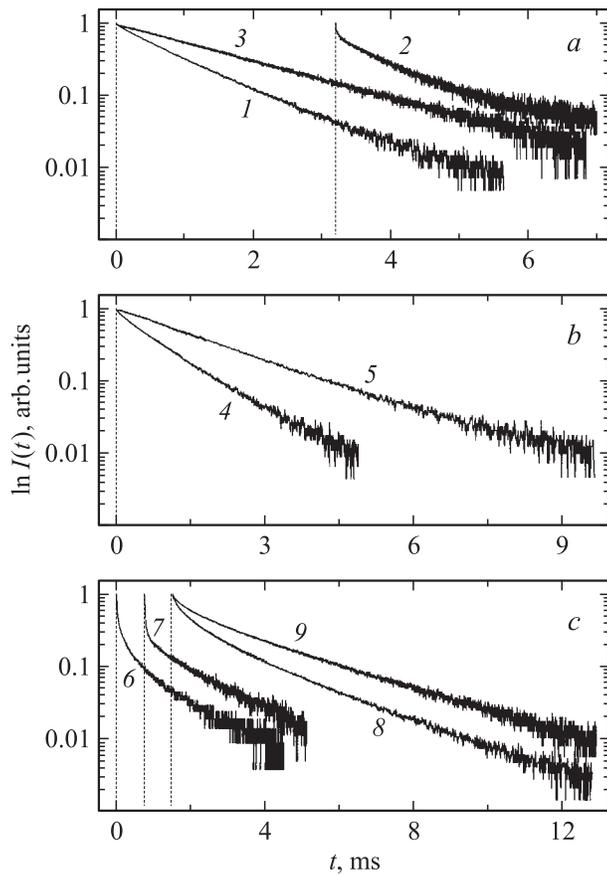
**Рис. 3.** Корректированные и нормированные спектры возбуждения люминесценции Тб- (а) и Се-Тб-содержащих (б) стекол, спеченных соответственно на воздухе и в кислороде до (3) и после (4, 5) отжига в водороде.  $C_{Tb}$ , mass. %: 0.1 (1, 2) и 1.0 (3–5).  $C_{Ce} = 4.0 \text{ mass.}\%$  (3–5).  $\lambda_{\text{рег}}$ , nm: 438 (2), 450 (5) и 545 (1, 3, 4).  $\Delta\lambda_{\text{exc}} = \Delta\lambda_{\text{рег}} = 5 \text{ nm}$ .



**Рис. 2.** Корректированные и нормированные спектры люминесценции Тб- (а) и Се-Тб-содержащих (б) стекол, спеченных соответственно на воздухе и в кислороде до (1–3) и после (4, 5) отжига в водороде.  $C_{Tb}$ , mass. %: 0.1 (1), 1.0 (3–5) и 3 (2).  $C_{Ce}$ , mass. %: 1.0 (5) и 4.0 (3, 4).  $\lambda_{\text{exc}}$ , nm: 220 (1, 2, 5) и 330 (3, 4).  $\Delta\lambda_{\text{exc}} = 5 \text{ nm}$ ,  $\Delta\lambda_{\text{рег}} = 1 \text{ nm}$ .

стекала в общих чертах уподобляется кривой б на рис. 1, т.е. приближается к спектру поглощения.

На рис. 4 приведена кинетика затухания люминесценции ионов  $Tb^{3+}$  в Тб- и Се-Тб-содержащих стеклах. Из-за проблематичности полного подавления рассеянного возбуждающего излучения и необходимости отсечки люминесценции ионов церия исследуемая кинетика регистрировалась с задержкой 1 и  $10 \mu\text{s}$  для одно- и соактивированного стекла соответственно. Видно, что для Тб-содержащего стекла с  $C_{Tb} = 0.1 \text{ mass.}\%$  при  $\lambda_{\text{рег}} = 380 \text{ nm}$  и  $\lambda_{\text{exc}} = 266 \text{ nm}$  люминесценция затухает по закону, близкому к экспоненциальному с  $\bar{\tau} \approx 0.92 \text{ ms}$  (кривая 1). Переход к  $\lambda_{\text{exc}} = 355 \text{ nm}$  ведет к существенному нарушению экспоненциальности затухания (кривая 2) и сокращению  $\bar{\tau}$  до  $0.68 \text{ ms}$ , однако постоянная дальнейшей стадии  $\tau_1$  увеличивается с  $1.06$  до  $2.00 \text{ ms}$ . При  $\lambda_{\text{рег}} = 545 \text{ nm}$  кривая затухания близка к экспоненциальной с  $\tau \approx 1.75 \text{ ms}$  (кривая 3). Для стекла с  $C_{Tb} = 3.0 \text{ mass.}\%$  при  $\lambda_{\text{exc}} = 266 \text{ nm}$  и  $\lambda_{\text{рег}} = 380 \text{ nm}$  кинетика затухания (кривая 4) практически идентична полученной при  $\lambda_{\text{exc}} = 355 \text{ nm}$  и характеризуется слабой неэкспоненциальностью с  $\bar{\tau} \approx 0.87 \text{ ms}$ . При  $\lambda_{\text{exc}} = 266 \text{ nm}$  и  $\lambda_{\text{рег}} = 545 \text{ nm}$  кинетическая кривая близка к экспоненциальной с  $\tau \approx 1.80 \text{ ms}$  (кри-



**Рис. 4.** Кинетика затухания люминесценции Тб- (*a, b*) и Се-Тб-содержащих (*c*) стекол до (1–7) и после (8, 9) отжига в водороде.  $C_{Tb}, \text{mass.}\%$ : 0.1 (1–3), 1.0 (6–9) и 3.0 (4, 5).  $C_{Ce} = 4.0 \text{ mass.}\%$  (6–9).  $\lambda_{exc}, \text{nm}$ : 266 (1, 4, 5, 7, 9) и 355 (2, 3, 6, 8).  $\lambda_{reg}, \text{nm}$ : 380 (1, 2, 4) и 545 (3, 5–9).  $\Delta\lambda_{exc} = 0.1 \text{ nm}$ ,  $\Delta\lambda_{reg} = 5 \text{ nm}$ . Кривые 1–5 и 6–9 получены с задержкой соответственно 1 и 10  $\mu\text{s}$  с момента возбуждения. Штриховые линии соответствуют импульсам возбуждения.

вая 5) и также мало отличается от кривой, полученной при  $\lambda_{exc} = 355 \text{ nm}$ . Для соактивированного стекла с  $C_{Ce} = 4.0 \text{ mass.}\%$  и  $C_{Tb} = 1.0 \text{ mass.}\%$  при  $\lambda_{reg} = 545 \text{ nm}$  затухание люминесценции происходит по неэкспоненциальному закону как при  $\lambda_{exc} = 355 \text{ nm}$  (кривая 6), так и при  $\lambda_{exc} = 266 \text{ nm}$  (кривая 7) с  $\bar{\tau} \approx 0.25$  и 0.34 ms соответственно. После отжига этого стекла в водороде характер затухания не изменяется, однако значение  $\bar{\tau}$  возрастает до 0.97 ms ( $\tau_f \approx 2.15 \text{ ms}$ ) при  $\lambda_{exc} = 355 \text{ nm}$  (кривая 8) и 1.63 ms ( $\tau_f \approx 2.50 \text{ ms}$ ) при  $\lambda_{exc} = 266 \text{ nm}$  (кривая 9). Что касается кинетики затухания широкополосной люминесценции, то она характеризуется заметной неэкспоненциальностью ( $\bar{\tau} \sim 40 \text{ ns}$  при  $\lambda_{exc} = 355 \text{ nm}$  и  $\lambda_{reg} = 440 \text{ nm}$ ) и мало отличается от кинетики Се-содержащего стекла, полученного в идентичных условиях.

В дополнение к изложенным результатам следует сообщить, что интегральная интенсивность люминесценции Тб-содержащих стекол пропорциональна  $C_{Tb}$ ,

а измеренное значение  $\eta$  сенсibilизированной люминесценции из состояния  $^5D_4$  для соактивированного стекла с  $C_{Ce} = 4.0 \text{ mass.}\%$  и  $C_{Tb} = 1.0 \text{ mass.}\%$  до и после отжига в водороде составляет соответственно 5 и 95% ( $\lambda_{exc} = 330 \text{ nm}$ ). Примечательно, что для идентичного соактивированного стекла, спеченного в водороде, значение  $\eta$  не превышает 40%. Относительно невелико оно ( $\sim 50\%$ ) и для отожженного стекла с  $C_{Ce} = C_{Tb} = 1.0 \text{ mass.}\%$ .

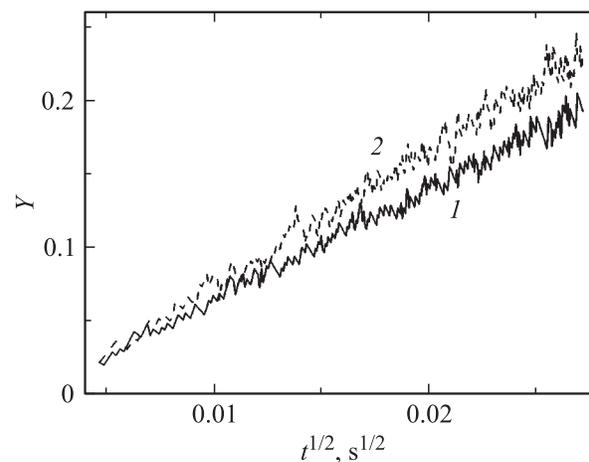
### 3. Обсуждение

Согласно [6], широкую УФ-полосу поглощения Тб-содержащего стекла (кривая 2 на рис. 1) можно приписать межконфигурационному переходу  $4f^8 \rightarrow 4f^7(^8S_{7/2})5d^1(E)$  активатора, вероятность которого почти на три порядка выше, чем у запрещенных по четности внутрiconфигурационных переходов. Появление интенсивной полосы при  $\lambda \sim 260 \text{ nm}$  для спеченного на воздухе стекла с  $C_{Tb} = C_{Ce} = 1.0 \text{ mass.}\%$  (кривая 3) обусловлено переносом заряда  $O^{2-} \rightarrow Ce^{4+}$  [12]. Непропорциональное значению  $C_{Ce}$  увеличение интенсивности УФ-поглощения для стекла с  $C_{Ce} = 4.0 \text{ mass.}\%$  и  $C_{Tb} = 1.0 \text{ mass.}\%$  (кривая 4) можно объяснить формированием сложных Се-Се- и Се-Тб-центров, в которых разнозарядные ионы лантаноидов связаны обменными взаимодействиями [18,21], и частичным окислением ионов Тб $^{3+}$  до Тб $^{4+}$ , характеризующихся полосой переноса заряда  $O^{2-} \rightarrow Tb^{4+}$  при  $\lambda \approx 360 \text{ nm}$  с  $\Delta\lambda \approx 150 \text{ nm}$  [22]. Что касается поглощения такого стекла в видимой области спектра, то его логично приписать в основном длинноволновому крылу полосы  $O^{2-} \rightarrow Tb^{4+}$  и остаточным окрашивающим группировкам Се $^{4+}$ -О-Се $^{3+}$  [18]. Значительное ослабление поглощения в УФ- и видимой области после отжига стекла в водороде (кривая 5) обусловлено восстановлением ионов-соактиваторов до трехзарядного состояния. При этом отсутствие в спектре индивидуальных полос ионов Се $^{3+}$  и Тб $^{3+}$ , отчетливо проявляющихся для стекла с  $C_{Tb} = C_{Ce} = 1.0 \text{ mass.}\%$  (кривая 6), может рассматриваться как дополнительный аргумент в пользу образования сложных Се-Тб-центров, хотя нельзя полностью исключить и определенное влияние частичной релаксации локального окружения восстановленных ионов (Се $^{4+}$ ) $^-$  в Се-содержащих кластерах к равновесному [17].

Бликие значения интегральных интенсивностей полос  $^5D_3 \rightarrow ^7F_j$  и  $^5D_4 \rightarrow ^7F_j$  ионов Тб $^{3+}$  в СЛ стекла с  $C_{Tb} = 0.1 \text{ mass.}\%$  (кривая 1 на рис. 2) и значительное ослабление первых при  $C_{Tb} = 3.0 \text{ mass.}\%$  (кривая 2) объясняется повышением эффективности кроссрелаксационной дезактивации состояния  $^5D_3$  с увеличением концентрации активатора. Перераспределение относительных интенсивностей спектральных полос  $^5D_3 \rightarrow ^7F_j$  и заметное коротковолновое смещение их бариев при таком увеличении  $C_{Tb}$  позволяет предполагать существование в Тб-содержащем стекле по крайней мере двух

типов оптических центров. Проявление у спеченного в кислороде соактивированного стекла с  $C_{Tb} = 1.0 \text{ mass.}\%$  и  $C_{Ce} = 4.0 \text{ mass.}\%$  при возбуждении в области, где  $k_{Ce} \gg k_{Tb}$  ( $\lambda_{exc} = 330 \text{ nm}$ ), люминесценции ионов  $Tb^{3+}$  (кривая 3) можно объяснить их сенсбилизацией лабильными фотовосстановленными ионами  $(Ce^{4+})^-$ . Отсутствие в этом спектре полос  ${}^5D_3 \rightarrow {}^7F_j$  очевидно обусловлено безызлучательным переносом возбуждений из состояния  ${}^5D_3$  на нижайшие подуровни состояния  $4f5d$  сенсбилизатора. При этом широкая полоса люминесценции с максимумом в области  $450 \text{ nm}$  вероятнее всего обусловлена остаточными изолированными ионами  $Ce^{3+}$ . Значительное увеличение доли квантов, испущенных ионами  $Tb^{3+}$ , по сравнению с испущенными ионами  $Ce^{3+}$  после отжига этого стекла в водороде (ср. кривые 3 и 4), логично связать с высокой эффективностью сенсбилизации люминесценции и потерей гасящих и тушащих свойств группировками  $Ce^{4+}-O-Ce^{3+}$  и оксокомплексами  $Tb(IV)$  при восстановлении  $Ce^{4+}$  и  $Tb^{4+}$  до трехзарядного состояния. Появление достаточно интенсивных полос  ${}^5D_3 \rightarrow {}^7F_j$  при  $\lambda_{exc} = 220 \text{ nm}$  для отожженного стекла с  $C_{Tb} = C_{Ce} = 1.0 \text{ mass.}\%$  (кривая 5) позволяет сделать заключение о существовании в этом стекле изолированных оптических центров  $Tb^{3+}$  со слабой кроссрелаксационной дезактивацией состояния  ${}^5D_3$  и малоэффективной передачей возбуждений от них к сложным  $Ce-Tb$ -центрам.

Коротковолновое смещение в СВЛ (рис. 3)  $Tb$ -содержащего стекла полосы  $4f^8 \rightarrow 4f^7(8S_{7/2})5d^1(E)$  при переходе от регистрации люминесценции из состояния  ${}^5D_4$  к регистрации из состояния  ${}^5D_3$  (ср. кривые 1 и 2) свидетельствует об уменьшении степени ковалентности связи  $Tb-O$  [23]. Это позволяет предполагать, что центры с высокой интенсивностью люминесценции из состояния  ${}^5D_3$  имеют в первой катионной оболочке ионы  $Si^{4+}$  (т.е. являются изолированными центрами), а центры с низкой интенсивностью люминесценции — ионы  $Tb^{3+}$  (назовем их сложными  $Tb-Tb$ -центрами). Действительно, относительная сила единичной химической связи с кислородом составляет 1.54 для  $Si^{4+}$  и лишь 1.25 для  $Tb^{3+}$  [24]. Это приведет к перетягиванию иона кислорода в цепочке  $Si-O-Tb$  в сторону кремния, уменьшению перекрытия электронных оболочек  $Tb^{3+}$  и  $O^{2-}$  и наблюдаемому смещению рассматриваемой полосы. Слабое различие при этом контуров внутриконфигурационных полос вряд ли может противоречить предположению о формировании изолированных и сложных центров по причине заглубленного положения  $f$ -оболочки ионов  $Tb^{3+}$ . Широкую двугорбую полосу (кривая 3), полученную при  $\lambda_{reg} = 545 \text{ nm}$  для спеченного в кислороде соактивированного стекла, можно приписать передаче возбуждений от фотовосстановленных  $(Ce^{4+})^-$  ионам  $Tb^{3+}$  в сложных  $Ce^{4+}-Tb^{3+}$ -центрах. Как известно [11–15], такая передача может реализовываться при связывании ионов  $Ce^{4+}$  и  $Ln^{3+}$  мостиковым кислородом с образованием конфигурации, близкой к коллинеарной. Естественно полагать, что сильное экранирование этой полосы



**Рис. 5.** Зависимость функции  $Y = \ln I_{\max}/I(t) - t/\tau_f$  от  $t^{1/2}$  для кинетики затухания люминесценции  $Tb$ -содержащих стекол с  $C_{Tb} = 0.1$  (1) и  $3.0 \text{ mass.}\%$  (2).

${}^7F_6 \rightarrow {}^5D_3$  ( $\lambda \approx 380 \text{ nm}$ ) ионов  $Tb^{3+}$  ведет к тушению люминесценции из состояния  ${}^5D_3$  и проявлению в СЛ лишь переходов  ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_j$ . Очевидно также, что коротковолновая часть двугорбой полосы искажена в результате гашения люминесценции оксокомплексами  $Ce(IV)$ ,  $Tb(IV)$  и окрашивающими группировками  $Ce^{4+}-O-Ce^{3+}$ . Значительное расширение этой полосы в коротковолновую сторону после насыщения соактивированного стекла водородом (кривая 4) связано главным образом с исчезновением отмеченных оксокомплексов и группировок из-за восстановления ионов  $Ln^{4+}$ . Существенное различие между рассматриваемой полосой и полосами возбуждения люминесценции отожженного в идентичных условиях  $Ce$ -содержащего кварцевого гель-стекла с близким  $C_{Ce}$  [17] может рассматриваться как свидетельство в пользу формирования сложных  $Ce-Tb$ -центров. В свою очередь различие между полосой возбуждения последних и спектром, полученным при  $\lambda_{reg} = 440 \text{ nm}$  (ср. кривые 4 и 5), приводит к выводу, что широкая коротковолновая полоса люминесценции обусловлена ионами  $Ce^{3+}$ , расположенными за пределами  $Ce-Tb$ -центров.

Радикальное различие кинетики затухания люминесценции из состояния  ${}^5D_3$  для  $Tb$ -содержащего стекла с  $C_{Tb} = 0.1 \text{ mass.}\%$  при  $\lambda_{exc} = 266$  и  $355 \text{ nm}$  (кривые 1 и 2 на рис. 4) подтверждает сделанный выше вывод о наличии двух типов центров. Анализ кинетических кривых 1 и 4 показал, что характеризующая скорость неэкспоненциального затухания люминесценции функция  $Y = \ln I_{\max}/I(t) - t/\tau_f$  в обоих случаях является линейной в координатах  $t^{1/2}$  (рис. 5). Это свидетельствует о диполь-дипольном механизме взаимодействия донора и акцептора энергии и позволяет по тангенсу угла наклона прямых 1 и 2 определить макропараметры ферстеровского распада  $\gamma$ , которые составили  $7.7$  и  $9.0 \text{ s}^{-1/2}$  для образцов с  $C_{Tb} = 0.1$  и  $3.0 \text{ mass.}\%$  соответственно. Столь

малое различие этих значений при почти четырехкратном уменьшении относительной интенсивности люминесценции из состояния  $^5D_3$  для высоколегированного стекла (ср. кривые 1 и 2 на рис. 2) является весомым аргументом, подтверждающим существование изолированных центров и свидетельствующим о значительном снижении их доли с ростом  $C_{Tb}$ . В таком случае можно считать, что явная неэкспоненциальность кривой 2 на рис. 4 обусловлена преобладающим вкладом в кинетику затухания люминесценции Tb–Tb-центров. Отсутствие зависимости скорости распада состояния  $^5D_3$  от  $\lambda_{exc}$  для образца с  $C_{Tb} = 3.0 \text{ mass.}\%$  приводит к выводу о практически полном кроссрелаксационном тушении люминесценции Tb–Tb-центров в переходах  $^5D_3 \rightarrow ^7F_j$  при высокой  $C_{Tb}$  и о весьма слабой передаче возбуждений от изолированных центров к сложным. Именно эффективной кроссрелаксацией в сложных центрах и можно объяснить заметное снижение скорости затухания люминесценции из состояния  $^5D_4$  для высоколегированного стекла в начальные моменты времени (кривая 5). Заметим, что попытка получить линейную зависимость функции  $Y$  при различных параметрах мультипольности [8] для кривой 2 на рис. 4 оказалась безуспешной. Этот факт с учетом отсутствия признаков наличия различных типов Tb–Tb-центров можно рассматривать в качестве аргумента в пользу осуществления обменного взаимодействия между входящими в них ионами  $Tb^{3+}$ . Значительное уменьшение  $\bar{\tau}$  в переходах  $^5D_4 \rightarrow ^7F_j$  для спеченного в кислороде соактивированного стекла (кривые 6 и 7) свидетельствует об эффективном тушении люминесценции  $Tb^{3+}$  Се-содержащими кластерами и оксокомплексами Tb(IV). Существенную неэкспоненциальность распада состояния  $^5D_4$  при высоком значении  $\eta$  и зависимость скорости этого распада от  $\lambda_{exc}$  после устранения указанных тушащих факторов (кривые 8 и 9) можно объяснить широкой дисперсией радиационной длительности затухания люминесценции ионов  $Tb^{3+}$  в пределах активаторного ансамбля сложных Се–Tb-центров. Здесь необходимо отметить, что увеличение  $\tau_f$  на 20–40% для насыщенного водородом соактивированного стекла в сравнении с Tb-содержащим стеклом находится в согласии с установленным ранее [14–16] фактом высокой (кубической) симметрии оксокомплексов Ln(III) в  $Се^{4+}$ – $Ln^{3+}$ -центрах. Отметим также, что малое различие в кинетике затухания широкополосной люминесценции для отожженных в водород Се- и Се–Те-содержащих стекол подтверждает сделанный при анализе СВЛ вывод о принадлежности этой люминесценции ионам  $Се^{3+}$ , не входящим в Се–Tb-центры.

Основными причинами высокого значения  $\eta$  для соактивированного стекла с  $C_{Ce} = 4.0 \text{ mass.}\%$  и  $C_{Tb} = 1.0 \text{ mass.}\%$  после его отжига в водороде, по нашему мнению, являются эффективная внутрицентровая сенсбилизация люминесценции благодаря „консервации“ коллинеарной конфигурации связей Се–O–Tb, более низкое положение по сравнению с

изолированными ионами  $Се^{3+}$  нижнего  $4f5d$  подуровня Се(III) в сложных Се–Tb-центрах (ср. кривую 4 на рис. 3, например, с кривой 3 на рис. 4 в [12]) и высокая доля этих центров. Очевидно, отсутствие условий для формирования таких сложных центров при спекании соактивированного стекла в водороде либо их небольшая доля при спекании на воздухе и является причиной сравнительно низкого значения  $\eta$  ионов  $Tb^{3+}$  при возбуждении через ионы  $Се^{3+}$  в соответствующих стеклах.

Таким образом, Tb-содержащие кварцевые гель-стекла характеризуются наличием двух основных типов оптических центров: изолированных со слабым и сложных Tb–Tb-центров с эффективным кроссрелаксационным тушением люминесценции из состояния  $^5D_3$  активатора. При соактивации спеченных в окислительных условиях стекол церием имеет место образование сложных  $Се^{4+}$ – $Tb^{3+}$ -центров. Последние характеризуются эффективным внутрицентровым переносом возбуждений от лабильных фотовосстановленных ионов  $(Се^{4+})^-$  в состоянии  $^5D_4$  ионов  $Tb^{3+}$  и тушением этого состояния поглощающими в видимой области спектра Се-содержащими кластерами и оксокомплексами Tb(IV). Насыщение таких стекол водородом ведет к устранению тушащих и гасящих факторов и к многократному увеличению квантового выхода сенсбилизированной люминесценции ионов  $Tb^{3+}$ . Передача возбуждений от изолированных Tb-центров сложным Tb–Tb- и Се–Tb-центрам малоэффективна. Ионы  $Tb^{3+}$  в сложных Се–Tb-центрах характеризуются большей радиационной длительностью затухания люминесценции в сравнении с такой же характеристикой как изолированных Tb-, так и сложных Tb–Tb-центров.

## Список литературы

- [1] Г.О. Карапетян, С.Г. Лунтер. ЖПС **5**, 310 (1966).
- [2] D.M. Krol, R.P. van Staple, J.H. Haanstra, T.J.A. Popma, G.E. Ghomas, A.T. Vink, J. Lumin. **37**, 293 (1987).
- [3] А.Л. Блинов, М.А. Борик, Г.Е. Малашкевич, И.В. Прусова, А.П. Ступак. ЖПС **65**, 1, 83 (1998).
- [4] G.S. Maciel, A. Biswas, P.N. Prasad. Opt. Commun. **178**, 65 (2000).
- [5] G.S. Martin, A.C. Yanes, J. Mendez-Ramos, M.E. Torres, V.D. Rodriguez. J. Appl. Phys. **89**, 5, 2520 (2001).
- [6] В.И. Арбузов, В.Я. Грабовскис, Н.С. Ковалева, У.Т. Погулис, М.Н. Толстой. Оптика и спектроскопия **65**, 4, 943 (1988).
- [7] М.С. Полуэктов, Н.П. Ефрюшина, С.А. Гава. Определение микроколичеств лантаноидов по люминесценции кристаллофосфоров. Наукова думка. Киев (1976). 214 с.
- [8] В.А. Анисимов, А.В. Дмитрюк, Г.О. Карапетян. ЖПС **43**, 1, 62 (1985).
- [9] R. Reisfeld, Ch.K. Jørgensen. Laser and Excited States of Rare Earths. Springer, Berlin (1977). P. 178.
- [10] L. Huang, X. Wang, H. Lin, X. Liu. J. Alloys and Compounds **316**, 256 (2001).

- [11] Г.Е. Малашкевич, Е.Н. Подденежный, И.М. Мельниченко, А.А. Бойко, Л.Г. Бражник. Оптика и спектроскопия **78**, 1, 84 (1995).
- [12] G.E. Malashkevich, E.N. Poddenezhny, I.M. Melnichenko, A.A. Voiko. J. Non-Cryst. Solids **188**, 107 (1995).
- [13] Г.Е. Малашкевич, И.М. Мельниченко, Е.Н. Подденежный, А.В. Семченко. ФТТ **40**, 3, 458 (1998).
- [14] Г.Е. Малашкевич, А.Г. Маханек, А.В. Семченко, В.Е. Гайшун, И.М. Мельниченко, Е.Н. Подденежный. ФТТ **41**, 2, 229 (1999).
- [15] Г.Е. Малашкевич, Г.И. Семкова, В.Е. Гайшун, А.В. Мудрый. Письма в ЖЭТФ **74**, 426 (2001).
- [16] Г.Е. Малашкевич, В.Н. Сигаев, Г.И. Семкова, Б. Шампальон. ФТТ **46**, 3, 534 (2004).
- [17] G.E. Malashkevich, E.N. Poddenezhny, I.M. Melnichenko, A.A. Voiko. J. Non-Cryst. Solids **260**, 141 (1999).
- [18] G. Malashkevich, G. Semkova, W. Strek. J. of Alloys and Compounds **341**, 244 (2002).
- [19] С. Паркер. Фотолюминесценция растворов. Мир, М. (1972). 232 с.
- [20] Ю.А. Войтукевич, В.В. Кузьмин, М.Г. Лившиц. Сб. научн. трудов по физике. Гродненский госуниверситет, Гродно (1988). С. 85.
- [21] А.В. Ананьев, В.И. Скороспелова, С.А. Степанов. ФХС **19**, 134 (1993).
- [22] H. Ebendorff-Heidepriem, D. Ehrt. Optical Materials **15**, 7 (2000).
- [23] H. Ebendorff-Heidepriem, D. Ehrt. J. Non-Cryst. Solids **248**, 247 (1999).
- [24] Н.Н. Ермоленко. В сб.: Стекло, ситаллы и силикатные материалы. Минск (1976). Вып. 5. С. 3.