

СПЕКТРОСКОПИЯ
ТВЕРДОГО ТЕЛА

УДК 535.37:541.147

СЕНСИБИЛИЗАЦИЯ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ В СИСТЕМЕ
РАЗНОЗАРЯДНЫХ ИОНОВ ЦЕРИЯ В КВАРЦЕВЫХ ГЕЛЬ-СТЕКЛАХ© 1995 г. Г. Е. Малашкевич, Е. Н. Подденежный, И. М. Мельниченко,
А. А. Бойко, Л. Г. Бражник*Институт молекулярной и атомной физики АН Белоруссии, 220072 Минск, Белоруссия
Гомельский государственный университет, 246699 Гомель, Белоруссия*

Поступила в редакцию 05.04.94 г.

Обнаружено значительное превышение квантового выхода люминесценции Се-содержащих кварцевых гель-стекол над долей квантов, поглощенных Ce^{3+} . Эффект объясняется переносом возбуждений на Ce^{3+} от состояния переноса заряда $\text{Ce}(\text{IV})$ либо от фотовосстановленных центральных ионов этих оксокомплексов в условиях обменного и сверхобменного взаимодействий соответственно с эффективностью, пропорциональной интегралу перекрытия однородно уширенных спектров донора и акцептора на возбуждаемом переходе.

Известно [1], что в Се-содержащих стеклах одновременно присутствуют трех- и четырехзарядные формы активатора. При этом люминесценция подобных стекол обусловлена ионами Ce^{3+} . Ионы же Ce^{4+} являются изоэлектронными аналогами La^{3+} и, по-видимому, не имеют возбужденных состояний в энергетической щели между валентной зоной и зоной проводимости кварцевого стекла. В то же время оксокомплексы $\text{Ce}(\text{IV})$ характеризуются интенсивной ультрафиолетовой полосой переноса заряда с лигандов на центральный ион. Считается, что эта полоса играет негативную роль, экранируя полосу возбуждения люминесценции Ce^{3+} . Однако нами обнаружено, что при определенных условиях квантовый выход люминесценции η таких стекол может в несколько раз превосходить долю квантов γ , поглощенных Ce^{3+} . Полученные результаты и представлены в настоящей работе.

Опытные стекла были получены низкотемпературным синтезом по золь-гель методу. Исходные реактивы имели квалификацию не хуже ЧДА. Объемная концентрация церия N при значениях выше 1×10^{19} ионов/см³ в синтезированных стеклах определялась с помощью лазерного эмиссионного анализа с предельной относительной погрешностью $\delta = \pm 25\%$. Эталонами служили образцы, содержание церия в которых определялось радиометрическим методом по наличию дополнительно введенной примеси изотопа ^{144}Ce ($\delta = \pm 20\%$). Для слабоактивированных стекол значение N оценивалось по соотношению интенсивностей абсорбционных полос активатора в исследуемом стекле и эталонном. Соотношение концентраций Ce^{3+} и Ce^{4+} при заданном N варьировалось спеканием ксерогелей на воздухе либо в вакууме.

Спектры поглощения измерялись на спектрофотометре "Beckman-UV 5270". Спектры люминесценции и ее возбуждения регистрировались на спектрофлуориметре СДЛ-2, корректировались 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 от длины волны. Для уменьшения перепоглощения и гашения люминесценции использовалось фронтальное возбуждение образцов, а их толщина обеспечивала оптическую плотность в исследуемой области не более 0.2. Кинетика люминесценции исследовалась с помощью спектрофлуориметра PRA-3000.

Квантовый выход люминесценции определялся по известной методике [2], основанной на сравнении площадей под исправленными спектрами люминесценции опытных образцов и эталона с учетом показателей преломления и долей возбуждающего излучения, поглощенных образцами. В качестве эталона было выбрано Sn-содержащее алюмосиликатное стекло, значение η для которого определялось прямым методом с использованием интегрирующего цилиндра [3] ($\delta = \pm 5\%$). Это стекло характеризуется спектрами поглощения и люминесценции [4], близкими по форме и положению к соответствующим спектрам исследованных гель-стекол. Значение показателя преломления определялось стандартным методом, основанным на измерении угла полного внутреннего отражения. Сравнимые образцы помещались в жестком держателе, обеспечивающем неизменность их расположения по отношению к щели монохроматора. С целью уменьшения ошибок измерений, связанных с возможным отклонением углового распределения люминесценции от закона

Ламберта и неодинаковым распределением возбуждающего излучения по глубине образцов из-за различия их показателей поглощения, углы возбуждения и регистрации люминесценции составляли $\sim 15^\circ$ и 0° соответственно, а толщина образцов равнялась 0.4 мм. Указанные меры позволили добиться $\delta = \pm 10\%$ (эта погрешность определялась по результатам четырех независимых измерений).

Доля квантов, поглощенных трехзарядной формой активатора, вычислялась как отношение пикового показателя поглощения в полосе, обусловленной Ce^{3+} , к соответствующему показателю в интегральном спектре. Для этого разностный спектр поглощения активированного и неактивированного стекла разлагался на индивидуальные компоненты, обусловленные обоими разнозарядными формами церия, по методике, описанной в [5]. В качестве начального приближения использовались приведенные в литературе [1] значения полуширин и положений абсорбционных полос этих форм для силикатных стекол. При разложении учитывалось также присутствие абсорбционной полосы которого заимствовано из [6], и нелюминесцирующих ассоциатов активатора, поглощающих при 290 nm^{-1} . В случае плохо разрешенной структуры интегрального спектра налагалось дополнительное условие – близость положений максимумов полос парциального поглощения и возбуждения люминесценции Ce^{3+} . Процесс оптимизации искомых параметров замедлялся примерно по истечении 10 итераций. Наименьшее среднеквадратичное отклонение расчетного контура, представляющего собой сумму индивидуальных компонент в виде произведения лоренцевой составляющей на гауссову с отношением 1/10 соответственно, от экспериментального составляло 0.3%.

На рис. 1 изображены нормированные спектры люминесценции и ее возбуждения слабоактивированных кварцевых гель-стекол. Видно, что люминесценция стекла, спеченного в вакууме, представляет собой относительно широкую структурную полосу (кривая 1), на которой можно выделить две основных компоненты с максимумами при 390 и 430 нм. Возбуждение этой люминесценции осуществляется в слабоструктурной полосе с максимумом при 320 нм (кривая 2). Люминесценция стекла, спеченного на воздухе, характеризуется слабоструктурной и более узкой полосой при 380 нм с крутым коротковолновым и пологим длинноволновым “крыльями” (кривая 3). Контур полосы возбуждения люминесценции этого стекла (кривая 4) подобен кривой 2, однако

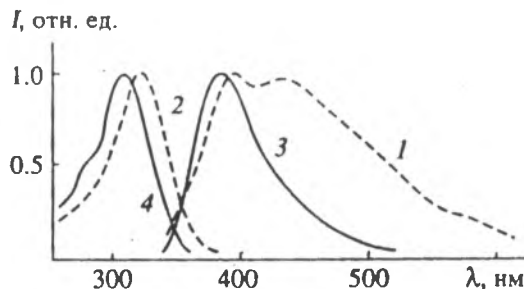


Рис. 1. Корректированные и нормированные спектры люминесценции (1 и 3) и ее возбуждения (2 и 4) Се-содержащих кварцевых гель-стекол. 1, 2 и 3, 4 – стекла, спеченные в вакууме и на воздухе соответственно. $N, 10^{18}$ ионов/ cm^3 : 2.5 (1 и 2) и 4.5 (3 и 4). $\lambda_{\text{ex}} = 310 \text{ nm}$.

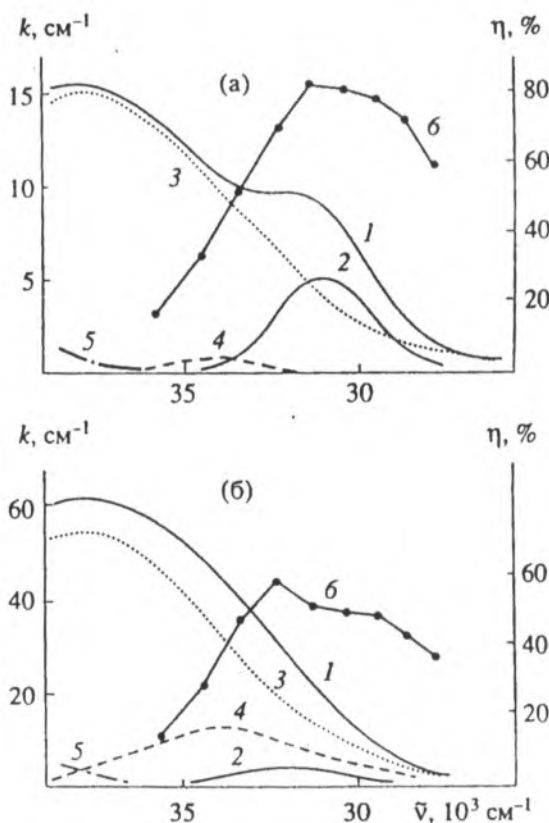


Рис. 2. Интегральный спектр примесного поглощения (1) и его вычисленные индивидуальные компоненты, обусловленные Ce^{3+} (2), Ce(IV) (3), ассоциатами активатора (4) и Fe(III) (5), а также зависимость квантового выхода люминесценции η (6) от волнового числа возбуждающего излучения для кварцевых гель-стекол, спеченных в вакууме (а) и на воздухе (б). $N, 10^{18}$ ионов/ cm^3 : 2.5 (а) и 4.5 (б).

его максимум приблизительно на 10 нм сдвинут в коротковолновую область спектра.

На рис. 2 изображены длинноволновая часть интегрального спектра примесного поглощения (кривые 1) и вычисленные индивидуальные ком-

¹ Работа, в которой приводятся данные по новообразованиям церия с ростом его концентрации в гель-стеклах, направлена в редакцию J. Non-Cryst. Solids.

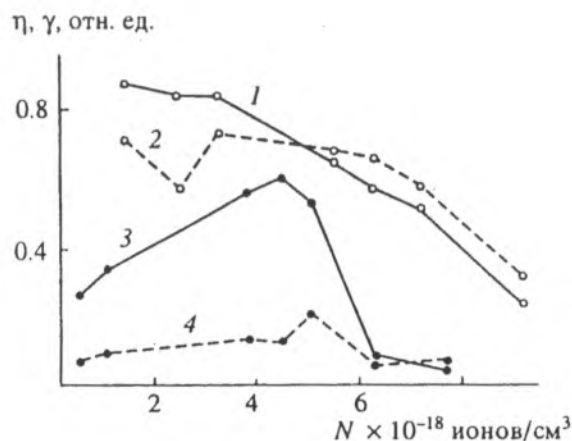


Рис. 3. Зависимость пиковых значений квантового выхода люминесценции η (1 и 3) и доли квантов γ , поглощенных ионами Ce^{3+} (2 и 4) от концентрации активатора для кварцевых гель-стекол, спеченных в вакууме (1 и 2) и на воздухе (3 и 4).

поненты, обусловленные Ce^{3+} (кривые 2), Ce(IV) (кривые 3), ассоциатами активатора (кривые 4) и Fe(III) (кривые 5), для слабоактивированных кварцевых гель-стекол, спеченных в вакууме (а) и на воздухе (б). Здесь же изображена зависимость η от волнового числа возбуждающего излучения (кривые б). Видно, что вклад в интегральный спектр абсорбционной полосы Ce^{3+} для спеченных в вакууме стекол значительно выше, чем для стекол, спеченных на воздухе. Квантовый выход люминесценции в обоих случаях достигает максимальных значений при возбуждении на частотах, соответствующих пиковой интенсивности вычисленной абсорбционной полосы Ce^{3+} и значительно снижается при возбуждении на низкочастотном либо высокочастотном "крыльях" последней.

На рис. 3 изображены зависимости пиковых значений η и γ от концентрации активатора для кварцевых гель-стекол. Видно, что для спеченных в вакууме слабоактивированных стекол квантовый выход люминесценции приближается к 0.9 и уменьшается с увеличением концентрации активатора (кривая 1). Доля квантов, поглощенных его трехзарядной формой (кривая 2), для слабоактивированных стекол заметно уступает квантовому выходу люминесценции, находясь в пределах 0.57 - 0.73, и сравнивается с ним при $N \sim 5 \times 10^{18}$ ионов/см³. При более высоких N значение γ устойчиво снижается, оставаясь, однако, выше, чем η . Для стекол, спеченных на воздухе, при увеличении концентрации активатора в диапазоне 0.5×10^{18} - 4.5×10^{18} ионов/см³ квантовый выход люминесценции (кривая 3) возрастает приблизительно в два раза, достигая 0.6, при этом его превышение над долей квантов, поглощенных трехзарядной формой активатора (кривая 4), приближается к пятикратному. При последующем

увеличении N до 7.7×10^{18} ионов/см³ значение η уменьшается более чем на порядок, а отношение η/γ снижается до 0.5.

Приведенные результаты необходимо дополнить сообщением, что попытка выделить на кинетической кривой люминесценции стадию ее разгорания при длительности возбуждающего импульса по полуширине ~ 2.5 нс для исследованных стекол оказалась безуспешной. При этом затухание люминесценции имело неэкспоненциальный характер, а ее средняя длительность при неизменной длине волн регистрации и возбуждения и увеличении N вплоть до 3×10^{19} ионов/см³ практически не изменялась.

В изложенных результатах наиболее уязвимым местом является надежность определения значений γ для стекол с диффузными спектрами. К сожалению, попытка независимого расчета этого параметра на основе определения концентрации трехзарядного церия по полосе его $f-f$ -поглощения ($\bar{\nu} \sim 2000$ см⁻¹) не принесла успеха из-за слабой интенсивности последней и наложения ее на коротковолновое "крыло" многофононного поглощения основы. Вместе с тем модельные спектры хорошо люминесцирующих слабоактивированных стекол, полученные в предположении равенства η и γ и варьировании в разумных пределах начальных приближений, обладают заметным "плечом" при 310 нм. Не приводит к исчезновению этого плеча и использование при расчете модельного спектра контура поглощения ионов Ce^{3+} , идентичного контуру возбуждения люминесценции. Поэтому изложенные результаты можно расценивать как факт, свидетельствующий об увеличении коэффициента использования возбуждающего излучения трехзарядным церием.

Учитывая подобие спектра возбуждения люминесценции исследованных стекол спектру поглощения ионов Ce^{3+} , причиной обнаруженного эффекта, очевидно, является передача последним возбуждений от оксокомплексов Ce(IV) с эффективностью, пропорциональной интегралу перекрытия однородно уширенных спектров донора и акцептора на возбуждаемом переходе. Такая передача может осуществляться от состояния переноса заряда данных оксокомплексов и от их фотовосстановленных центральных ионов (Ce^{4+}). Если имеет место первый случай, то требуемая для эффективной сенсibilизации люминесценции малая вероятность обратного переноса возбуждений, по-видимому, обеспечивается их быстрой внутриионной релаксацией до нижайшего $5d$ -подуровня Ce^{3+} . Быстрый безызлучательный распад возбуждений Ce(IV) , о чем свидетельствует отсутствие люминесценции этих комплексов, и невозможность выделения стадии разгорания люминесценции акцептора позволяют заключить,

что указанная передача осуществляется в условиях сильного обменного взаимодействия. Реализация второго случая возможна лишь в условиях сверхобменного взаимодействия. Необходимое для этого перекрытие электронных орбиталей донора и акцептора может обеспечиваться при связывании разнозарядных ионов церия мостиковым кислородом с образованием конфигурации, близкой к коллинеарной [7]. Если такая передача сопровождается одновременным возвратом электронов из основного состояния ионов (Ce^{4+}) на орбитали лигандов, то обратный перенос возбуждений от ионов Ce^{3+} вообще невозможен. При уменьшении доли сложных центров, обеспечивающих отмеченные взаимодействия, негативная роль $\text{Ce}(\text{IV})$, состоящая в экранировании полосы возбуждения люминесценции Ce^{3+} , будет возрастать. Именно этой причиной в основном и объясняется снижение η для спеченных на воздухе стекол при уменьшении N с 4.5×10^{18} до 0.5×10^{18} ионов/см³ (рис. 3, кривая 1). Действительно, ориентируясь на известные из литературы [7] значения сечений поглощения Ce^{3+} и $\text{Ce}(\text{IV})$ в силикатных стеклах ($\sim 2.8 \times 10^{-18}$ см² и 14.8×10^{-18} см² соответственно) и вычисленные интенсивности их индивидуальных абсорбционных полос, нетрудно показать, что отношение концентраций первых ко вторым при этом уменьшается с 0.5 до 0.2. При более высоких N доля сложных центров и соответственно квантовый выход люминесценции должны возрастать. Однако в этом случае начинает проявляться негативное влияние нелюминесцирующих ассоциатов церия, обусловленное как экранированием полосы поглощения ионов Ce^{3+} (рис. 2, кривые 2 и 4), так и тушением их люминесценции, что следует из превышения γ над η в области средних концентраций активатора (рис. 3). Судя по слабому изменению кинетики затухания люминесценции в зависимости от N , это тушение, так же как и рассмотренная сенсibilизация, осуществляется в условиях сильного обменного вза-

имодействия. Совместное воздействие указанных факторов и вызывает быстрое уменьшение η .

В заключение отметим, что причиной, способствующей проявлению обнаруженного эффекта в гель-стеклах, является специфика вхождения в них активаторов, выражающаяся в преимущественном скоплении последних в полостях между фракталами матрицы (при активации на стадии золя) и в порах ксерогеля (при активации путем пропитки). Это приводит к превышению локальной концентрации активатора над среднестатистической и повышению доли его разнозарядных ионов, находящихся на минимально возможном расстоянии.

Авторы выражают признательность М.В. Коржику за измерение квантового выхода люминесценции эталона и П.П. Першукевичу за проведение ряда контрольных люминесцентных измерений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Арбузов В.И., Белянкина Н.Б. // Физика и химия стекла. 1990. Т. 16. № 4. С. 593 - 604.
2. Паркер С. Фотолюминесценция растворов. М., 1972. 510 с.
3. Войтукевич Ю.А., Кузьмин В.В., Павлова И.А. // Тез. докл. Всесоюз. конф. "Фотометрия и ее метрологическое обеспечение". М., 1988. С. 97.
4. Малашкевич Г.Е., Базылев А.Г., Блинов А.Л., Борик М.А., Войтович А.П., Калинов В.С., Тадэули В.Н. // Квант. электрон. 1991. Т. 18. № 6. С. 661 - 666.
5. Бражник Л.Г., Жбанков Р.Г. // Журн. аналит. химии. 1994. Т. 49. № 3. С. 28 - 33.
6. Малашкевич Г.Е., Коржик М.В., Лившиц М.Г., Павленко В.Б., Блинов А.Л., Борик М.А. // Физика и химия стекла. 1989. Т. 15. № 5. С. 675 - 686.
7. Полуэктов М.С., Ефрюшина Н.П., Гава С.А. Определение микроколичеств лантаноидов по люминесценции кристаллофосфоров. Киев, 1976. 214 с.