

КВАРЦЕВЫЕ ГЕЛЬ-СТЕКЛА, АКТИВИРОВАННЫЕ НАНОЧАСТИЦАМИ $\text{CeO}_2:\text{Ln}^{3+}$

Г.Е.Малашкевич¹, Г.И.Семкова¹, А.В.Семченко², Б.В.Плющ², А.И.Акимов³, В.Н.Сигаев⁴

¹Институт молекулярной и атомной физики НАН Беларуси,
220072, г. Минск, пр. Ф.Скорины, 70

²Гомельский госуниверситет им. Ф.Скорины
246699, г. Гомель, ул. Советская, 104

³Институт физики твердого тела и полупроводников НАН Беларуси,
220072, г. Минск, ул. П.Бровки, 17

⁴Российский химико-технологический университет им. Д.И.Менделеева,
125047, г. Москва, Миусская пл., 9

Кварцевые стекла, благодаря высоким физико-химическим характеристикам и широкой полосе светопропускания, являются заманчивой матрицей для введения "лазерных" активаторов. Однако из-за высокой жесткости их структурного каркаса в плавленных стеклах имеет место эффективная сегрегация высококоординированных активаторов, приводящая к резкому увеличению светорассеяния и эффективности концентрационного тушения люминесценции. Использование золь-гель процесса для получения кварцевых стекол позволяет в среднем на порядок увеличить концентрацию легирующих элементов при сохранении прозрачности стекла и расширяет возможности направленного формирования оптических центров. Это дает новые импульсы для создания активных элементов на кварцевых стеклах.

В настоящей работе обобщены результаты исследования нового класса кварцевых гель-стекол, активированных наночастицами $\text{CeO}_2:\text{Ln}^{3+}$, формируемыми в процессе синтеза стекла.

Стимулом для разработки подобных стекол послужил обнаруженный в ИМАФ НАНБ эффект значительного превышения квантового выхода люминесценции Ce-содержащих кварцевых гель-стекол над долей квантов, поглощенных Ce^{3+} [1], обусловленный сенсбилизацией люминесценции Ce^{3+} лабильными фотовосстановленными ионами (Ce^{4+})⁻. Высокая вероятность такой сенсбилизации ($> 10^9 \text{ s}^{-1}$ [2]), свидетельствует об образовании сложных центров, в которых разнозарядные ионы церия связаны мостиковым кислородом с образованием конфигурации близкой к коллинеарной, обеспечивающей максимальное перекрытие оптических орбиталей взаимодействующих ионов.

Использование в качестве спектроскопического зонда ионов Eu^{3+} позволило установить, что в действительности в таких стеклах формируются два типа сложных оптических центров, один из которых характеризуется низкой, а второй кубической симметрией с координационным числом катиона равным 8. Исходя из значительно более сильного электрон-фононного взаимодействия для низкосимметричных центров был сделан вывод, что они представляют собой изолированные $\text{Ce}^{4+}-\text{Eu}^{3+}$ -центры. Спектры же высокосимметричных центров подобны спектрам соответствующих кристаллических матриц.

Рентгенографическое исследование таких соактивированных стекол показывает, что при концентрации CeO_2 на уровне нескольких mass % на дифрактограммах присутствуют четкие рефлексы, соответствующие кубической решетке данного оксида с пространственной симметрией $O_h^5 - Fm\bar{3}m$ и координационным числом 8. Дополнительное использование метода малоуглового рассеяния нейтронов позволило выявить в таких стеклах нанонеоднородности, диаметр которых с повышением концентрации соактиваторов увеличивается от 10 до 200 и более nm. Это дает основание утверждать, что кубические

центры Eu^{3+} образуются при замещении Ce^{4+} в наночастицах CeO_2 ионами трехзарядного европия. Формирование таких центров без введения локального компенсатора заряда осуществляется благодаря ковалентной увязке структурных узлов стекла и возможности общей зарядовой компенсации дефектами кремнекислородного каркаса. Тем не менее, использование в качестве локального компенсатора заряда ионов Mg^{2+} позволило в несколько раз увеличить концентрацию таких кубических центров и значительно ограничить их размеры. Естественно, для повышения концентрации наночастиц $\text{CeO}_2:\text{Ln}^{3+}$, где $\text{Ln} \neq \text{Ce}$, необходимы и жесткие окислительные условия синтеза, сводящие к минимуму долю Ce^{3+} , конкурирующих с Ln^{3+} за формирование высокосимметричных центров. Устранение Ce^{3+} важно и по причине образования $\text{Ce}^{4+}-\text{Ce}^{3+}$ кластеров, поглощающих в видимой области спектра [1]. Использование отмеченных технологических приемов управления концентрацией и размерами рассматриваемых наночастиц позволило получить серию кварцевых гель-стекол с уникальными спектрально-люминесцентными свойствами. В качестве примера на рис. 1 изображены спектры люминесценции наночастиц $\text{CeO}_2:\text{Ln}^{3+}$, где $\text{Ln}=\text{Eu}$ (a) и Nd (b), и простых Ln^{3+} -центров в кварцевом гель-стекле. Как видно, реализуемые в наночастицах $\text{CeO}_2:\text{Ln}^{3+}$

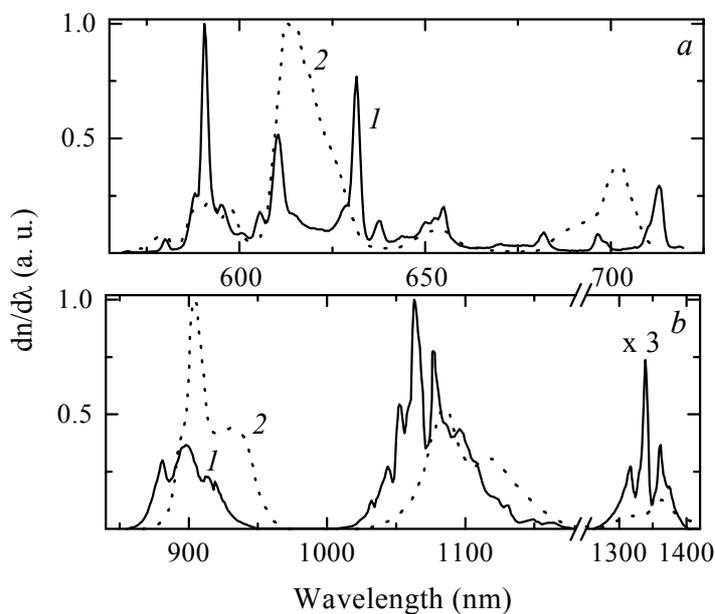


Рис. 1. Корректированные спектры люминесценции наночастиц $\text{CeO}_2:\text{Ln}^{3+}$ (1) и центров Ln^{3+} (2) в кварцевом гель-стекле. $\text{Ln}=\text{Eu}$ (a) и Nd (b).

высокосимметричные центры радикально отличаются от простых центров картиной расщепления и относительной интенсивностью спектральных полос. Наиболее эффективное возбуждение высокосимметричных центров осуществляется в широкой полосе с максимумом при $\lambda \sim 330$ nm (см. рис. 2), соответствующей спектру возбуждения $(\text{Ce}^{4+})^-$. Благодаря отсутствию передачи возбуждений от них на изолированные $\text{Ce}^{4+}-\text{Ln}^{3+}$ - и простые Ln^{3+} -центры, присутствующие в качестве примеси, и многократного превышения вероятности оптических переходов сенсibilизатора над вероятностью $f-f$ -переходов Ln^{3+} при $\lambda_{\text{exc}} \leq 400$ nm имеет место высвечивание лишь высокосимметричных оптических центров. Снижение T образцов до 77 K сопровождается ослаблением относительной интенсивности УФ-полосы возбуждения люминесценции высокосимметричных центров, которое особенно существенно для наночастиц $\text{CeO}_2:\text{Eu}^{3+}$. В принципе, процесс сенсibilизации люминис-

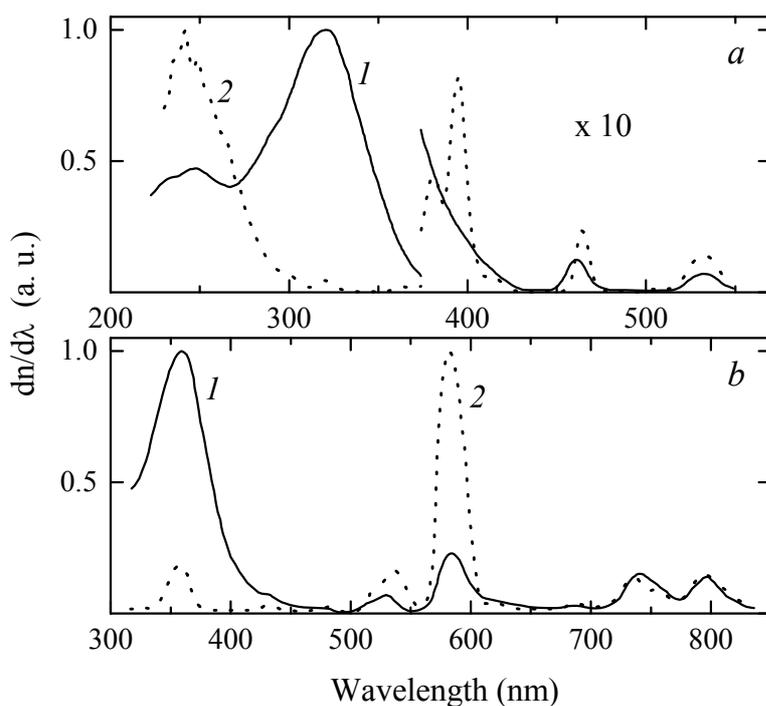


Рис. 2. Корректированные спектры возбуждения люминесценции наночастиц $\text{CeO}_2:\text{Ln}^{3+}$ (1) и центров Ln^{3+} (2) в кварцевом гель-стекле. $\text{Ln}=\text{Eu}$ (a) и Nd (b).

ценции в высокосимметричных центрах может осуществляться как путем обратимого переноса электрона на склонные к понижению своего зарядового состояния ионы Ln^{3+} , так и путем безызлучательного переноса энергии по обменно-резонансному механизму. Как известно, обменно-резонансные взаимодействия подчиняются правилу сохранения полного спина взаимодействующих ионов. Из схемы энергетических состояний Ln^{3+} следует, что наилучшие условия для таких взаимодействий реализуются в паре $\text{Ce}-\text{Nd}$, а для пары $\text{Ce}-\text{Eu}$ при строгом выполнении такого правила они невозможны. Очевидно, это и является причиной наибольшего ослабления эффективности сенсibilизации с понижением T в наночастицах $\text{CeO}_2:\text{Eu}^{3+}$. Общее же снижение эффективности сенсibilизации при охлаждении можно связать с "вымораживанием" фотовосстановления ионов Ce^{4+} .

Таким образом, разработанные кварцевые стекла представляют собой разупорядоченную кремнеземную матрицу, включающую наночастицы $\text{CeO}_2:\text{Ln}^{3+}$ и изолированные $\text{Ce}-\text{Ln}$ - и Ln -центры. Относительную концентрацию этих наночастиц можно варьировать в широком диапазоне технологическими приемами и введением компенсатора заряда. Центры Ln^{3+} , входящие в наночастицы, характеризуются кубической симметрией и эффективным возбуждением люминесценции путем ее сенсibilизации фотовосстановленными (Ce^{4+})⁻. Процесс сенсibilизации может осуществляться как путем обратимого переноса электрона, так и посредством обменно-резонансного переноса энергии.

Работа частично поддержана грантом НАТО SfP 977980 и Белорусской республиканской программой фундаментальных исследований НАНОТЕХ (задание 4.14).

Список литературы

- [1] G.E.Malashkevich, E.N.Poddenezhny, I.M.Melnichenko, A.A.Boiko. J. Non-Cryst. Solids **188**, 107 (1995).
- [2] Г.Е.Малашкевич, Е.Н.Подденежный, И.М.Мельниченко, А.В.Семченко. ФТТ 40, 3, 458 (1998).