

УДК 666.1.01

СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА СТЕКОЛ СИСТЕМЫ $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Eu}_2\text{O}_3$: ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА

Прусова И.В.¹, Прихач Н.К.¹, Акиншев К.А.²

¹Белорусский национальный технический университет

²ГНУ «Институт физики имени Б.И. Степанова НАН Беларуси»

Минск, Республика Беларусь

Аннотация. Золь-гель методом синтезированы кварцевые стекла, легированные Eu и Al. Установлено, что в отсутствие Al европий встраивается в матрицу в степени окисления +3 независимо от окислительно-восстановительных условий синтеза. В солегированном стекле имеет место формирование сложных Eu–Al-центров в которых возможно практически полное восстановление Eu^{3+} до Eu^{2+} .

Ключевые слова: золь-гель метод, кварцевое стекло, ионы европия, люминесценция, сложные оптические центры.

SPECTRAL-LUMINESCENT PROPERTIES OF $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Eu}_2\text{O}_3$ SYSTEM GLASSES: INFLUENCE OF SYNTHESIS CONDITION

Prusava I.¹, Prykhach N.¹, Akinshau K.²

¹Belarusian National Technical University

²B.I. Stepanov Institute of Physics of the NAS of Belarus

Minsk, Belarus

Abstract. Silica glasses doped with Eu and Al were synthesized by the sol-gel method. It was found that in the absence of Al europium is embedded in the matrix in the oxidation level +3 regardless of the redox conditions of synthesis. In co-doped glass, the formation of complex Eu–Al-centers occurs, in which almost complete reduction of Eu^{3+} to Eu^{2+} is possible.

Key words: sol-gel method, silica glass, europium ions, luminescence, complicated optical centers.

Адрес для переписки: Прусова И.В., пр. Независимости, 65, г. Минск 220113, Республика Беларусь
e-mail: bntu@bntu.by

Ионы Eu^{3+} давно и широко используются в качестве люминесцентного активатора и спектроскопического зонда [1], благодаря достаточно высокому квантовому выходу люминесценции и относительно простой схеме уровней, см. рис. 1. Однако из-за большого «спектроскопического потенциала» таких ионов поток публикаций, посвященных исследованию Eu-содержащих оптических материалов, согласно поисковику Scopus, последние 20 лет ежегодно возрастает в среднем на 10 научных статей. За неполный 2021 г. уже имеется 48 публикаций (см., например, [2, 3]). К настоящему времени накоплено достаточно информации о параметрах редкоземельных ионов, люминесценция которых обусловлена запрещенными по четности $f-f$ переходами, в то время как для активаторов, у которых излучательными являются состояния смешанной электронной конфигурации $4f^65d^1$ (Eu^{2+}), сведения об эффективности свечения немногочисленны. Вместе с тем кварцевые стекла с Eu^{2+} являются перспективными с точки зрения использования их в качестве катодолуминофоров и детекторов ионизирующего излучения.

Основной целью данной работы были определение и оценка влияния алюминия на спектрально-люминесцентные свойства ионов европия в кварцевом гель-стекле.

Образцы синтезировались золь-гель методом по методике [4] с различной концентрацией алюминия и европия в исходных золях. Спекание ксерогелей осуществлялось на воздухе, отжиг – на воздухе и в водороде. Регистрация спектров поглощения осуществлялась на спектрофотометре Cary-500, спектров люминесценции – на спектрофлуориметре CM2203 (ЗАО «СОЛАР»). Полученные спектры люминесценции корректировались на спектральную чувствительность системы регистрации и выражались в виде числа квантов на единичный спектральный интервал.

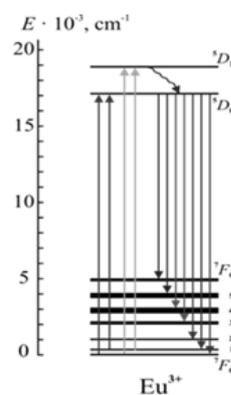


Рисунок 1 – Схема энергетических состояний и оптических переходов ионов Eu^{3+}

Показатель преломления стекол определялся иммерсионным методом (n_D), а плотность ρ – методом гидростатического взвешивания.

Окончательная концентрация ингредиентов в стеклах определялась с помощью рентгеновского микроанализатора Camebax. Для пересчета значений C (масс %) в N (ионы/см³) использовалась следующая формула:

$$N = 0,001 N_A \rho C n_x / M, \quad (1)$$

где N_A – число Авогадро; n_x и M – количество искомых элементов в окисле и его молярная масса соответственно.

Вероятность радиационного распада люминесцентного состояния (5D_0) ионов Eu^{3+} на низколежащие уровни 7F_0 (заселен на 63 % от полной концентрации Eu^{3+}) и 7F_1 (заселен на 33 %) определялась из спектров поглощения по формуле

$$A(^5D_0 \rightarrow ^7F_{0,1}) = [g(^7F_{0,1})/g(^5D_0)] \times \\ \times [g(^7F_{1,2})8\pi cn^2 \int k(\lambda) d\lambda] / [g(^5D_0)N(^7F_{0,1})\lambda^4] \quad (2)$$

где g – степень вырождения соответствующего уровня, c – скорость света в вакууме, λ – длина волны соответствующего перехода, n – показатель преломления.

Вероятности люминесцентных переходов на слабозаселенные уровни 7F_3 и 7F_4 определялись по соотношению интенсивностей в спектре люминесценции искомого перехода и перехода с известным значением A . Полная вероятность радиационного распада состояния 5D_0 определялась как сумма полученных значений парциальных вероятностей и составила 890 мкс.

В результате проведенных исследований было установлено, что в спеченном на воздухе кварцевом гель-стекле европий реализуется лишь в состоянии окисления Eu(III) , независимо от окислительно-восстановительных условий отжига. Однако при дополнительном легировании этого стекла алюминием и последующем отжиге в водороде можно добиться практически полного перевода Eu(III) в Eu(II) , что можно связать с формированием сложных Eu-Al -центров, о чем свидетельствует многократно большая относительная интенсивность перехода $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ и низкая интенсивность перехода $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ (рис. 2) по сравнению с интенсивностью этих переходов в Eu -содержащем кварцевом гель-стекле [5]. Вероятность радиационного распада метастабильного состояния ионов Eu^{3+} в таких центрах составляет 890 мкс.

Спектры люминесценции и ее возбуждения отожженного в водороде Eu-Al -содержащего стекла приведены на рис. 3. Неизменность положения и формы разрешенной по четности $4f^6 5d \rightarrow 4f^7$ полосы люминесценции Eu^{2+} ($\lambda_{\text{макс}} \approx 450$ нм)

при сканировании $\lambda_{\text{возб}}$ указывает на сохранение высокой однородности структуры Eu-Al -центров при восстановлении активатора путем насыщения стекла водородом. Практически полное отсутствие в этом спектре $f-f$ -полос ионов Eu^{3+} свидетельствует о переводе подавляющей части ионов активатора в двухзарядное состояние и малой вероятности безызлучательного переноса возбуждения от Eu^{2+} к остаточной примеси Eu^{3+} .

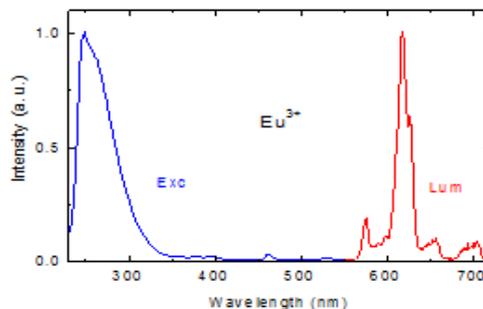


Рисунок 2 – Спектры люминесценции и ее возбуждения Eu-Al -содержащего стекла, синтезированного в окислительных условиях

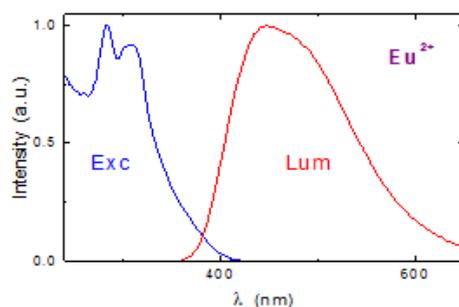


Рисунок 3 – Спектры люминесценции и ее возбуждения Eu-Al -содержащего стекла, синтезированного в восстановительных условиях

Литература

1. Гайдук, М. И. Спектры люминесценции европия / М. И. Гайдук, В. Ф. Золин, Л. С. Гайгерова. – М. : Наука, 1974. – 195 с.
2. Luminescence and structural properties of Eu^{3+} -doped calcium fluoride-bismuth oxide-phosphate glasses / F. Jiang [et al.] // *Ceramics International*, 2021. – Vol. 47, iss. 10. – P. 13776–13782.
3. Evaluation of photoluminescence and scintillation properties of Eu -doped $20\text{CsCl}-20\text{BaCl}_2-60\text{ZnCl}_2$ glasses by a melt quenching method / G. Ito [et al.] // *Journal of Materials Science : Materials in Electronics*. – 2021. – Vol. 32, iss. 7. – P. 8725–8732.
4. Malashkevich, G. E. Optical centers of cerium in silica gel-glasses obtained by the sol-gel process / G. E. Malashkevich // *J. Non-Cryst. Solids*. – 1995. – Vol. 188. – P. 107–117.
5. Спектрально-люминесцентные свойства и структура оптических центров Eu - и Ce - Eu -содержащих кварцевых гель-стекол / Г. Е. Малашкевич [и др.] // *ФТТ*. – 1999. – Т. 41, № 2. – С. 229–234.