

СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА КВАРЦЕВЫХ СТЕКОЛ,
АКТИВИРОВАННЫХ ИОНАМИ Sm^{3+} И Sm^{2+}

Малашкевич Г.Е.*, Шимко А.Н., Ступак А.П., Прусова И.В., Сергеев И.И.

ГНУ «Институт физики им. Б.И. Степанова НАН Беларуси»,
220072 РБ, г. Минск, пр. Независимости, 68-2

* g.malashkevich@ifanbel.bas-net.by

Ионы Sm^{3+} используются, пожалуй, в наименьшей степени по сравнению с остальными «лазерными» редкоземельными активаторами из-за сильного кроссрелаксационного тушения люминесценции и малых сил осцилляторов «рабочих» абсорбционных переходов. Это породило определённые пробелы в изучении содержащих их оптических материалов. Тем не менее, данные ионы могут рассматриваться в качестве перспективного активатора для волоконных лазеров видимого диапазона благодаря отсутствию наведенного поглощения из метастабильного состояния [1].

В ещё меньшей степени, судя по числу публикаций, реализован «спектроскопический потенциал» ионов Sm^{2+} . В основном содержащие их материалы изучаются на предмет создания оптических носителей информации благодаря возможности выжигания стабильных спектральных провалов [2] и люминесцентных концентраторов солнечного излучения [3].

Целью настоящей работы являлась оценка, на основе изучения спектрально-люминесцентных свойств, перспектив практического использования Sm- и Sm-Al-содержащих кварцевых гель-стекол, полученных в различных окислительно-восстановительных условиях.

Образцы для исследования синтезировались прямым золь-гель методом, описанным в [4]. Используемые реактивы соответствовали категории ХЧ. Синтезированные стекла имели состав по синтезу (масс %) $1,0\text{Sm}_2\text{O}_3-99,0\text{SiO}_2$ и $1,0\text{Sm}_2\text{O}_3-1,5\text{Al}_2\text{O}_3-97,5\text{SiO}_2$. Спектрально-люминесцентные свойства исследовались на модернизированной установке на основе спектрометра СДЛ-1. Для регистрации кинетики затухания люминесценции использовался цифровой осциллограф В423, а возбуждение образцов осуществлялось излучением второй гармоники моноимпульсного неодимового лазера ($\Delta t_{\text{имп}} \approx 10$ нс).

На рисунке 1 приведены спектры люминесценции стекол, спечённых на воздухе и дополнительно отожжённых в H_2 -содержащей газовой среде. Видно, что спектр исходного одно-легированного стекла (кривая 1) отличается от полученного аналогичным образом Sm-Al-содержащего (кривая 2) значительно большим коэффициентом ветвления люминесценции в «сверхчувствительном» переходе $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{9/2}$ ($\lambda_{\text{max}} \approx 650$ нм) ионов Sm^{3+} . Это указывает на вхождение атомов алюминия в первую катионную оболочку последних. Спектр отожжённого Sm-содержащего стекла практически повторяет кривую 1 и на рисунке не приведен, в то время как для отожжённого Sm-Al-содержащего стекла наблюдается появление спектральных полос, соответствующих переходам $^5D_0 \rightarrow ^7F_j$ ионов Sm^{2+} (кривая 3, полосы при $\lambda_{\text{max}} \approx 685, 697, 706$ и 728 нм). Широкий пьедестал под этими полосами обусловлен межконфигурационными $4f^5 5d^1 \rightarrow 4f^6$ переходами ионов Sm^{2+} . Первопричиной восстановления водородом ионов Sm^{3+} до Sm^{2+} в присутствии Al является компенсация положительного заряда не структурными дефектами SiO_2 , а отрицательным зарядом полиэдров $[\text{AlO}_6]$ и $[\text{AlO}_4]$. Последние, согласно [5], при восстановительном отжиге преобразуются в $[\text{AlO}_6]$, вызывая увеличение размеров междоузлий и соответственно возможность повышения координационного числа активатора при переходе Sm^{3+} в Sm^{2+} .

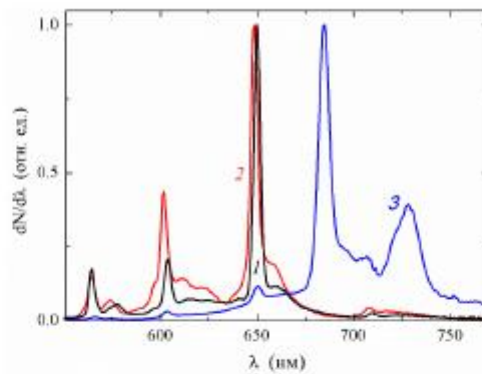


Рисунок 1. Спектры люминесценции (1) Sm- и (2, 3) Sm–Al-содержащих кварцевых стекол, спечённых на воздухе (1–3) и отожжённых в H_2 -содержащей газовой среде (3). $\lambda_{\text{exc}} = 402 \text{ нм}$.

На рисунке 2 изображены спектры возбуждения люминесценции Sm–Al-содержащего стекла до и после восстановительного отжига. Как видно, спектр исходного стекла (кривая 1) характеризуется интенсивной полосой переноса заряда $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Sm}^{3+}$ при $\lambda \approx 215 \text{ нм}$ и серией слабых полос, обусловленных $f-f$ -переходами ионов Sm^{3+} . В спектре отожжённого стекла при регистрации в области излучения Sm^{2+} появляется интенсивная и широкая полоса с максимумом при $\lambda \approx 350 \text{ нм}$ (кривая 2), которая обусловлена межконфигурационными $4f^6 \rightarrow 4f^5 5d^1$ переходами. Наличие на этой полосе узких провалов, положение которых соответствует полосам поглощения Sm^{3+} , объясняется эффектом внутреннего фильтра.

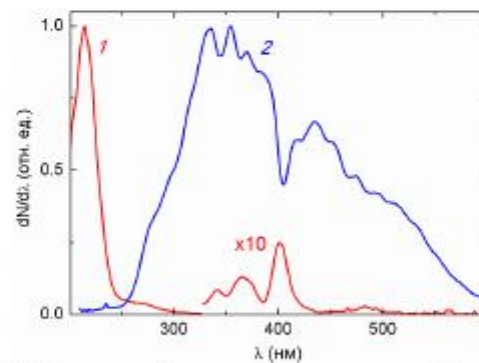


Рисунок 2. Спектры возбуждения люминесценции Sm–Al-содержащих стекол до (1) и после (2) отжига в H_2 -содержащей газовой среде. λ_{rec} , нм: 650 (1) и 685 (2).

На рисунке 3 изображена кинетика затухания люминесценции исследованных стекол. Видно, что закон затухания люминесценции исходного Sm-содержащего стекла на начальной и средней стадиях незначительно отличается от экспоненциального и практически совпадает с ним при $t > 4000 \text{ мкс}$ (кривая 1). Средняя длительность процесса высвечивания для этого

стекла составляет ≈ 1690 мкс, а его экспоненциальной стадии – 2210 мкс. Полагая, что последняя величина равна длительности радиационного распада, получаем квантовый выход люминесценции Sm-содержащего стекла $\approx 76\%$. После восстановительного отжига этого стекла и регистрации в области люминесценции Sm^{3+} и Sm^{2+} (кривая 2) наблюдается многократное ускорение начальной стадии затухания люминесценции и незначительное дальнейшее экспоненциальное ($\tau \approx 2050$ мкс). При регистрации в области полосы ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ ионов Sm^{2+} (кривая 3) неэкспоненциальность распада возрастает, а его дальняя стадия замедляется. Быстрые начальные стадии на кривых 2 и 3 логично связать с вкладом межконфигурационных $4f^6 5d^1 \rightarrow 4f^6$ переходов ионов Sm^{2+} , а наблюдающееся «плато» в области пиковых значений кривой 3 (см. вставку) с переходами ${}^3\text{D}_0 \leftrightarrow 4f^6 5d^1$.

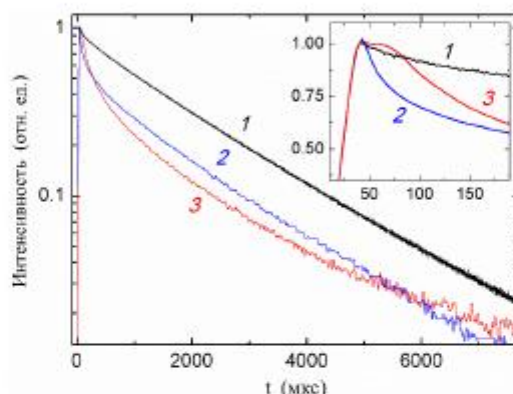


Рисунок 3. Кинетика затухания люминесценции (1) Sm- и (2, 3) Sm–Al-содержащих кварцевых стекол, спечённых на воздухе (1–3) и отожжённых в H_2 -содержащей газовой среде (2, 3). $\lambda_{\text{exc}} = 355$ нм. λ_{rec} , нм: 652 (1, 2), 685 (3).

Изложенные результаты дают основание полагать, что Sm-содержащие кварцевые геле-стёкла могут представлять интерес в качестве активной среды волоконных лазеров и суперлюминесцентных излучателей, функционирующих в области максимальной спектральной эффективности фотосинтеза ($\lambda \approx 650$ нм [6]), а синтезированные в восстановительных условиях Sm–Al-содержащие, в дополнение к отмеченным во вводной части направлениям, – в качестве фотохромных светофильтров.

- [1] M. Seshadri, K.V. Rao, J.L. Rao, Y.C. Ratnakaram. *J. Alloys Compd.* 476, 263 (2009).
- [2] A. Osvet, E. Epelbaum, S. Emelianova, R. Weissmann, A. Winnacker. *Phys. Stat. Solidi C*, 2, 576 (2005).
- [3] D. Boer, K.G. Dick. *Opt. Expr.* 20, A395 (2012).
- [4] G.E. Malashkevich, E.N. Poddenezhny, I.M. Melnichenko, A.A. Boiko. *J. Non-Cryst. Solids* 188, 107 (1995).
- [5] M. Nogami, G. Kawamura, G.J. Park, Y. You, T. Hayakawa. *J. Lum.* 114, 178 (2005).
- [6] А.А. Тихомиров, В.П. Шарупич, Г.М. Лисовский. *Светокультура растений в теплицах*. Издательство СО РАН, Новосибирск (2013). 205 с.