

Люминесценция алюминиборосиликатных стекол, легированных ионами Gd^{3+}

© Е.В. Мальчукова^{1,3}, А.И. Непомнящих², В. Voizot³, Т.С. Шамирзаев⁴, G. Petite³

¹ Иркутский государственный университет,
Иркутск, Россия

² Институт геохимии СО РАН,
Иркутск, Россия

³ Laboratoire des Solides Irradiés, Ecole Polytechnique,
Palaiseau, France

⁴ Институт физики полупроводников СО РАН,
Новосибирск, Россия

E-mail: timur@thermo.isp.nsc.ru

(Поступила в Редакцию в окончательном виде 1 февраля 2010 г.)

Представлены результаты двухфотонного поглощения, приводящего к ультрафиолетовой люминесценции с повышением частоты в $SiO_2-Al_2O_3-B_2O_3-Na_2O_3-Zr_2O : Cd^{3+}$ -стекле. Сделан вывод о том, что при возбуждении монохроматическим светом, соответствующим максимуму полосы поглощения иона Cd^{3+} (204 nm), каскадной эмиссии фотонов не происходит. Обсуждаются механизмы концентрационного тушения и переноса энергии между ионами Cd^{3+} и оптически активными дефектами алюминиборосиликатного стекла.

1. Введение

Оптические свойства люминесцентных материалов, созданных на основе примесных редкоземельных (РЗ) ионов, широко используются и для получения излучения с повышением частоты (upconversion (UC)), применяемого в коротковолновых лазерах, и для создания каскадной эмиссии фотонов (КЭФ), позволяющей достигать квантового выхода люминофора свыше 100% [1].

Эффективность как UC-излучения, так и КЭФ определяется интенсивностью излучения редкоземельного иона и может быть повышена путем передачи ему энергии от РЗ-иона другого типа, т.е. путем легирования матрицы двумя типами РЗ-ионов с различной структурой энергетических состояний и наличием активного переноса энергии между ними. Например, ионы Tb^{3+} и Yb^{3+} широко изучались как активаторы кристаллических люминофоров, конвертирующие инфракрасное или видимое излучение в ультрафиолетовое (УФ) [2–4]. А кристаллы $LiGdF_4$ с добавлением Tb^{3+} и Er^{3+} рассматривались в качестве двухфотонных излучателей, преобразующих один УФ-фотон в два или более видимых [5].

Важную альтернативу кристаллам как матрицам для РЗ-легирования представляют собой стекла, преимуществами которых является низкая стоимость синтеза, возможность внедрения большого количества РЗ-ионов, а также многообразие различных окружений этих ионов и существование разных механизмов их взаимодействия как между собой, так и с самой матрицей или ее дефектами.

В настоящей работе методами фотолюминесценции (ФЛ) и возбуждения фотолюминесценции (ВФЛ) исследовались свойства алюминиборосиликатного стекла, легированного ионами Gd^{3+} . Большой энергетический зазор (32000 cm^{-1}) между основным $^8S_{7/2}$ и первым

возбужденными $^6P_{7/2}$ состояниями иона Gd^{3+} [6–8] позволяет рассматривать этот ион в качестве предполагаемого посредника („сенситизатора“) между матрицей и другими РЗ-ионами. Обсуждаются возможные механизмы переноса энергии между ионами Gd^{3+} и оптически активными дефектами алюминиборосиликатной матрицы.

2. Методика эксперимента

Синтез используемого в качестве матрицы алюминиборосиликатного стекла подробно описан в работах [9,10]. В настоящей работе исследовались чистые алюминиборосиликатные стекла и стекла, легированные 0.18, 0.38, 0.54 и 0.88 mol.% гадолиния.

Спектры ФЛ и ВФЛ легированных Gd^{3+} алюминиборосиликатных стекол регистрировались при комнатной температуре при помощи спектрофотометра Hitachi-2500. Для измерения спектров люминесценции также использовалась установка с импульсным возбуждением INDI Nd:YAG-лазера (Spectra Physics). Проходящее через образец лазерное излучение анализировалось с помощью ANDOR TRIAX-спектрометра (решетка 150 mm^{-1}), комбинированного с ANDOR Istar Intensified CCD-камерой.

3. Экспериментальные результаты

На рис. 1, а представлены спектры ФЛ легированного Gd^{3+} алюминиборосиликатного стекла при возбуждении светом различных длин волн. Во всех спектрах независимо от энергии возбуждения наблюдается полоса 312 nm, соответствующая оптическому переходу $^6P_{7/2}-^8S_{7/2}$

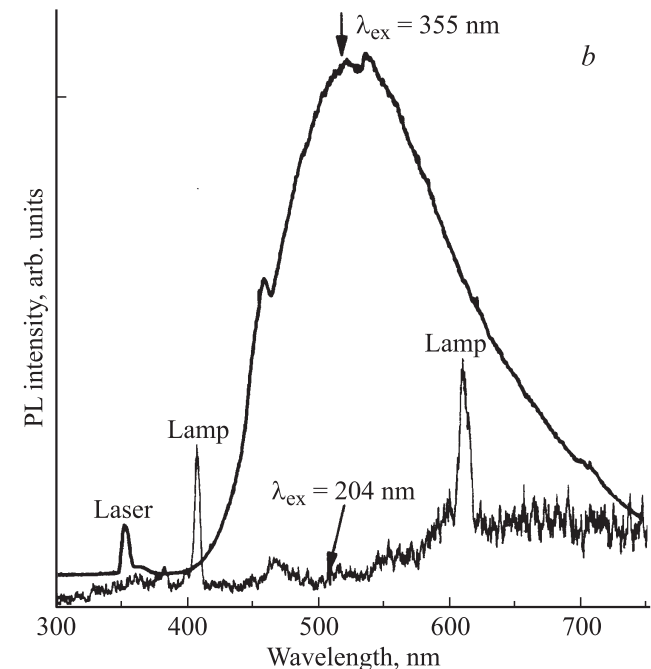
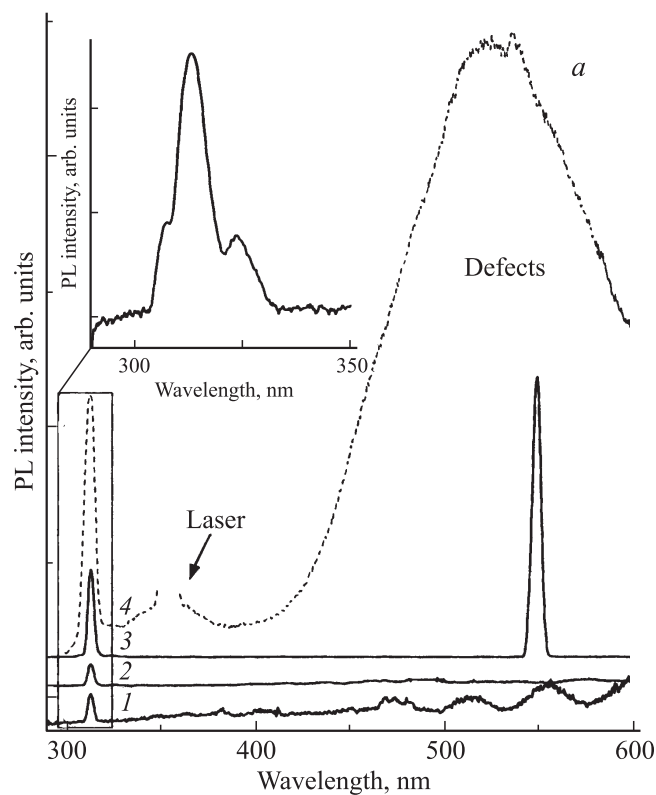


Рис. 1. Спектры ФЛ при возбуждении светом с различной длиной волны λ_{ex} . *a* — легированного Gd^{3+} алюминиборосиликатного стекла (0.88 mol.%). λ_{ex} : 1 — 204 nm (Xe-лампа), 2 — 245 nm (Xe-лампа), 3 — 275 nm (Xe-лампа), 4 — 355 nm (Nd : YAG-лазер). *b* — нелегированного алюминиборосиликатного стекла. На вставке подробно показана область спектра, соответствующая оптическому переходу ${}^6P_{7/2} - {}^8S_{7/2}$ иона Gd^{3+} .

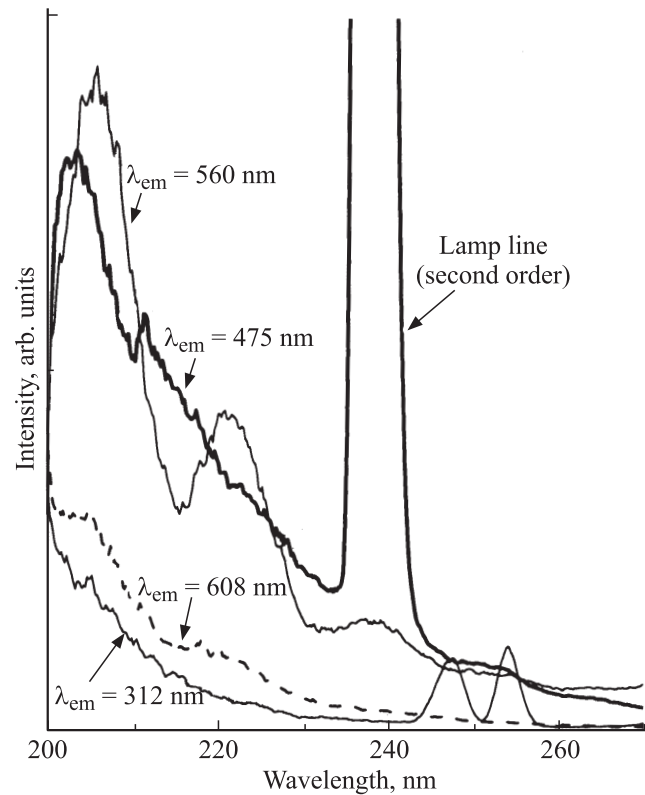


Рис. 2. Спектры ВФЛ легированного Gd^{3+} алюминиборосиликатного стекла (0.88 mol.%) в области излучения дефектов на длинах волн $\lambda_{em} = 475, 560$ и 608 nm. Для сравнения приводится спектр ВФЛ полосы $\lambda_{em} = 312$ nm Gd^{3+} в том же образце.

иона Gd^{3+} . Для сравнения на рис. 1, *b* приведены спектры ФЛ чистого алюминиборосиликатного стекла при возбуждении монохроматическим светом $\lambda = 204$ nm и при лазерном возбуждении $\lambda = 355$ nm. Спектр ФЛ в области 312 nm состоит из трех перекрывающихся полос (307, 312 и 323 nm) (см. вставку на рис. 1, *a*), идентифицированных в работах [11,12] как излучение ионов Gd^{3+} в трех кристаллографически разных положениях. В спектральной области 450–600 nm наблюдается излучение, связанное с переходами в оптически активных дефектах, которые присутствуют в структуре стекла [13,14]. Действительно, как показано на рис. 2, спектры ВФЛ с регистрацией излучения на частотах, приписываемых этим дефектам, не соответствуют ни одному переходу, связанному с поглощением в ионе Gd^{3+} (рис. 3, кривая 2).

На рис. 3 представлены спектр ВФЛ полосы 312 nm и спектр поглощения. В спектре ВФЛ видны три характерные группы полос, которые могут быть отнесены к переходам из основного электронного состояния иона Gd^{3+} в лежащие выше возбужденные состояния: ${}^8S_{7/2} - {}^6P_{7/2}$, 6I_J , 6D_J [15–19].

Следует отметить, что лазерное возбуждение $\lambda = 355$ nm (3.49 eV) легированного Gd^{3+} алюминиборо-

силикатного стекла приводит к появлению УС-люминесценции с меньшей длиной волны 312 nm (3.97 eV), т.е. с большей энергией квантов, чем возбуждающее излучение. Этот факт может свидетельствовать о протекании

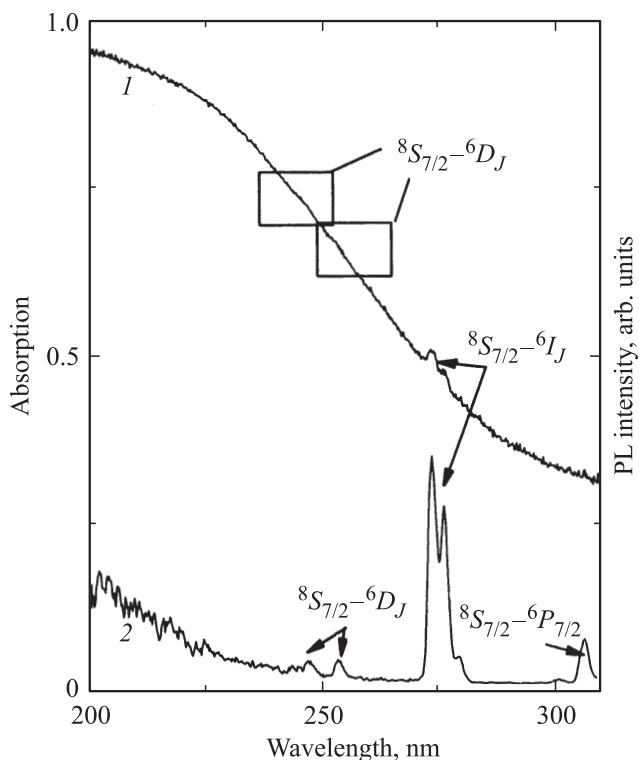


Рис. 3. Спектры поглощения (1) и ВФЛ полосы 312 nm (2) легированного Gd^{3+} алюмоборосиликатного стекла (0.88 mol.%) при комнатной температуре.

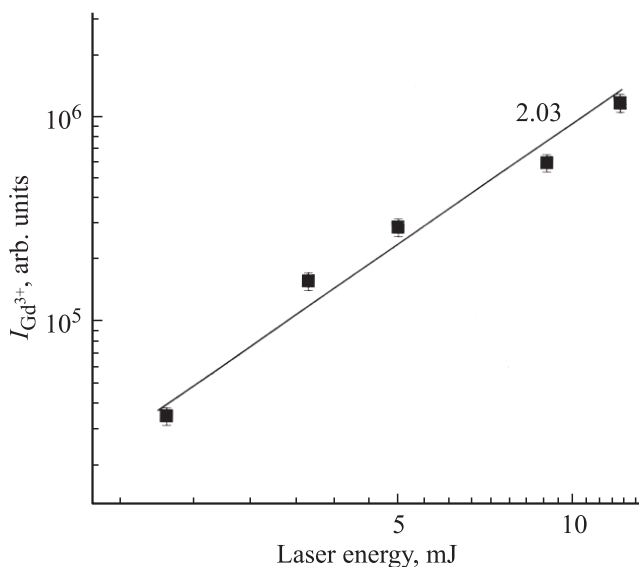


Рис. 4. Зависимость интенсивности полосы люминесценции 312 nm $I_{Gd^{3+}}$ от интенсивности возбуждающего света $\lambda_{ex} = 355$ nm. Число на графике означает наклон прямой в двойном логарифмическом масштабе.

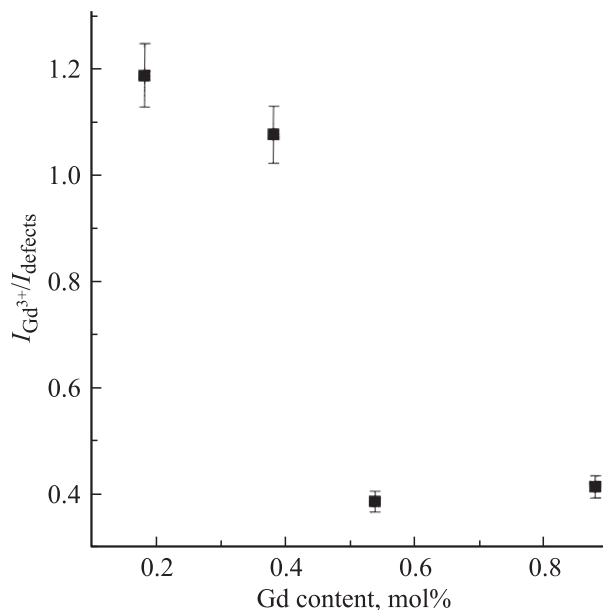


Рис. 5. Соотношение интенсивностей полос люминесценции ионов Gd^{3+} и оптически активных дефектов алюмоборосиликатного стекла для различных концентраций гадолиния ($\lambda_{ex} = 355$ nm, ND : YAG-лазер).

двухфотонного поглощения в ионе Gd^{3+} . Действительно, исследование интенсивности люминесценции в зависимости от интенсивности лазерного возбуждения подтверждает протекание двухфотонного процесса (рис. 4).

На рис. 5 представлено отношение интенсивностей полос ФЛ Gd^{3+} (312 nm) оптически активных дефектов (450–600 nm) для различных концентраций гадолиния в стекле. Как видно из рисунка, зависимость представляет собой убывающую функцию концентрации Gd^{3+} -ионов. Объяснение полученной зависимости рассмотрено далее.

4. Анализ полученных данных

Ион Gd^{3+} имеет $4f^7$ -электронную конфигурацию и энергетическую зону (~ 32000 cm^{-1}) между основным синглетным $^8S_{7/2}$ и первым возбужденным $^6P_{7/2}$ электронными состояниями. Теоретически было показано [20], что $4f^7$ -энергетические уровни гадолиния простираются вплоть до $150\,000$ cm^{-1} , однако экспериментально были обнаружены состояния до 67000 cm^{-1} [15]. Вследствие того что стеклянная матрица сильно поглощает в УФ-области, затрудняя тем самым возможность люминесценции Gd^{3+} с верхних возбужденных уровней, исследования оптических свойств иона Gd^{3+} в стекле ограничены [21–24]. Действительно, как следует из анализа спектров ВФЛ для полосы 312 nm и спектров поглощения легированного Gd^{3+} алюмоборосиликатного стекла (рис. 3), переходы в лежащие выше возбужденные состояния (а именно $^8S_{7/2}-^6G_J$, соответствующие поглощению в области 204 nm [15]) отсутствуют,

что может быть обусловлено непрозрачностью алюминиборосиликатной матрицы для фотонов с энергией более 5 eV. Спектр поглощения легированного Gd^{3+} стекла (рис. 3) состоит из полос, соответствующих $f-f$ -переходам иона Gd^{3+} , и широкой полосы, приписываемой поглощению матрицы или дефектам этой матрицы [13,14]. Таким образом, область запрещенных энергий (зазор между валентной зоной и зоной проводимости) для легированного Gd^{3+} алюминиборосиликатного стекла может быть грубо оценена в 5.2 eV. Полученное значение соответствует краю полосы поглощения в оксидном стекле (5.21 eV) подобной композиции $20La_2O_3-22Al_2O_3-23B_2O_3-35(SiO_2 + GeO_2)$, где часть оксида лантана замещена оксидом гадолиния [25].

В спектрах ФЛ при возбуждении светом $\lambda = 204$ nm (6.08 eV) и в случае двухфотонного поглощения $\lambda = 355$ nm (3.49 eV) наблюдается полоса 312 nm (3.97 eV), соответствующая переходу из первого возбужденного состояния ${}^6P_{7/2}$ иона Gd^{3+} в основное ${}^8S_{7/2}$ (рис. 1, а) [15,16], а также излучение в области 450–600 nm, приписываемое алюминиборосиликатной матрице или дефектам этой матрицы. Возникновение этой люминесценции характерно и для нелегированного алюминиборосиликатного стекла (рис. 1, б). Кроме того, было замечено, что форма широкой полосы излучения этих дефектов не зависит от природы РЗ-примеси (самарий, иттербий), возможны только флуктуации максимума полосы излучения в зависимости от легирующей примеси. Линии ФЛ, лежащие в диапазоне длин волн 450–600 nm, не удается сопоставить ни с присутствием гадолиния в алюминиборосиликатной матрице, ни с возможными загрязняющими примесями других РЗ-элементов, поскольку, как это видно из рис. 2, спектры ВФЛ этих линий в диапазоне длин волн 200–280 nm отличаются от спектров ВФЛ РЗ-элементов. Более того, спектры ВФЛ на длине волны 608 nm в легированном Gd^{3+} алюминиборосиликатном стекле, которая обычно приписывается КЭФ с участием ионов Gd^{3+} в широкозонных кристаллах [15,16,18] (в оксифлюороборатном стекле, например, она наблюдается с максимумом около 601 nm [23]), также не содержат характерных для иона Gd^{3+} особенностей (рис. 2,3). Однако следует учитывать, что для того, чтобы получить эффективную КЭФ в образце, важным является поглощение матрицы и передача энергии 6G_J -состояниям [26]. Исследуемое алюминиборосиликатное стекло, как было показано, является непрозрачным для света с энергией квантов более 5.2 eV.

Вместе с тем присутствие полосы 204 nm в спектрах ВФЛ легированного Gd^{3+} алюминиборосиликатного стекла указывает на наличие перехода зона–зона, приписываемого возбуждению самой матрицы. В отсутствие гадолиниевой примеси энергия возбуждения матрицы передается оптически активным дефектам (излучение в области 450–600 nm), а в случае легирования гадолинием происходит миграция энергии матрицы на 6D_J -уровни иона Gd^{3+} с последующей безызлучательной

релаксацией на ${}^6P_{7/2}$ -уровень и люминесценцией 312 nm. Также возможна передача энергии с уровней 6D_J (или с 6P_J) иона Gd^{3+} на уровни дефектов с последующим излучением. Оба процесса могут иметь место в легированном Gd^{3+} алюминиборосиликатном стекле: при облучении светом Хе-лампы ($\lambda = 204$ nm) люминесценция гадолиния 312 nm возбуждается отчетливо, хотя и с меньшей интенсивностью, чем в случае использования для возбуждения люминесценции света с частотами внутрiconфигурационных $f-f$ -переходов Gd^{3+} ; при этом также детектируется и люминесценция дефектов.

Изложенная гипотеза о миграции энергии в легированном Gd^{3+} алюминиборосиликатном стекле подтверждается результатами экспериментов при лазерном возбуждении светом $\lambda = 355$ nm. Как видно из рис. 5, интенсивность люминесценции дефектов и ионов Gd^{3+} при переходе ${}^6P_{7/2}-{}^8S_{7/2}$ является концентрационно-зависимой. Из анализа отношения интенсивностей полос люминесценции гадолиния и дефектов можно сделать заключение, что, во-первых, при увеличении уровня легирования возможен безызлучательный перенос энергии между близко расположенными ионами гадолиния, приводящий к концентрационному тушению гадолиниевой люминесценции [23,27]. Во-вторых, причиной, вызывающей уменьшение интенсивности полосы люминесценции 312 nm, может являться взаимодействие между ионом гадолиния и дефектом, сопровождающееся переносом энергии на этот дефект и, как следствие, увеличением интенсивности излучения дефекта.

Достоверно установлено [14, 28–30], что фоточувствительность люминофора связана со светонаведенным преобразованием (трансформацией) ранее существовавших точечных дефектов в стеклянной матрице или с созданием новых. Особая роль здесь отводится специфическим дефектам, связанным с частично восстановленными Si-или Ge-разновидностями в силикатных или германатных стеклах, так называемым кислородно-дефицитным центрам (КДЦ) [14]. Структурные модели КДЦ, связанные с Si или Ge, спорны и противоречивы по большей части из-за диамагнитной природы этих дефектов и, как следствие, невозможности идентификации их с помощью ЭПР. В наших исследованиях использовалось многокомпонентное стекло (пять различных оксидов), поэтому отождествлять наблюдаемую люминесценцию (450–600 nm) с кремниевыми-кислородно-дефицитными дефектами не представляется возможным. Однако использовать данные спектроскопического анализа для центров, связанных с Si, в качестве модельной схемы для объяснения процессов, протекающих в необлученном легированном Gd^{3+} алюминиборосиликатном стекле, кажется логичным. Поведение же парамагнитных дефектов в облученных алюминиборосиликатных стеклах, как чистых [31,32], так и РЗ³⁺-легированных [9,10], достаточно хорошо изучено. Более того, увеличение эффективности люминесценции чистого золь-гель SiO_2 было обнаружено при его легировании ионами Ni^+ и Mn^{2+} [26].

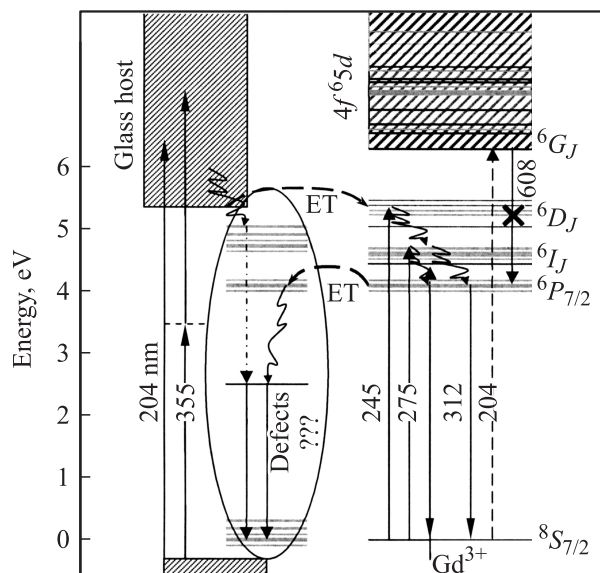


Рис. 6. Схема уровней иона Gd^{3+} и модель, описывающая механизмы переноса энергии (ЕТ) и возникновения люминесценции в легированном Gd^{3+} алюминиборосиликатном стекле. Переход, показанный тонкой штриховой стрелкой, соответствует поглощению зона-зона алюминиборосиликатной матрицы; переход, обозначенный крестиком, в исследуемом стекле не наблюдается.

Таким образом, схематично передача энергии в легированном Gd^{3+} алюминиборосиликатном стекле может быть представлена следующим образом (рис. 6). При $f-f$ -возбуждении в ионе Gd^{3+} (245, 275 nm) наблюдается возбуждение уровней 6D_J и 6I_J соответственно. После многофононной релаксации на уровень ${}^6P_{7/2}$ наблюдается интенсивная эмиссия на основной уровень ${}^8S_{7/2}$ иона Gd^{3+} . При этом излучение дефектов либо не детектируется, либо незначительно.

Другая ситуация наблюдается при возбуждении $\lambda = 204$ nm, что соответствует переходу зона-зона в алюминиборосиликатной матрице. Вследствие перекрытия возбужденных состояний матрицы и 6D_J -состояний иона Gd^{3+} осуществляется эффективная передача энергии возбуждения алюминиборосиликатной матрицы иону гадолиния. Подтверждением взаимодействия матрица- 6D_J -состояние являются наблюдаемая УФ-люминесценция (312 nm) и отсутствие КЭФ с лежащих выше 6G_J энергетических уровней Gd^{3+} . Та же самая схема реализуется и в случае двухфотонного поглощения ($\lambda = 355$ nm). После передачи энергии возбуждения матрицы иону гадолиния наблюдается УС-люминесценция (312 nm) с повышением частоты. В обоих случаях миграция энергии осуществляется далее между ионами Gd^{3+} и оптически активными дефектами, представляющими собой кислородно-дефицитные центры, которые могут быть связаны не только с ионами Si [13], но и вследствие многокомпонентности изучаемой матрицы с другими

формирующими сетку алюминиборосиликатного стекла стеклообразователями.

5. Заключение

На основании полученных результатов построены энергетическая схема и модель переноса энергии в легированном Gd^{3+} алюминиборосиликатном стекле при лазерном возбуждении и возбуждении монохроматическим светом Хе-лампы. Показано, что при лазерном возбуждении ($\lambda = 355$ nm) излучение 312 nm является следствием двухфотонного поглощения и представляет собой УС-люминесценцию с повышением частоты. В обоих случаях КЭФ ионов Gd^{3+} в алюминиборосиликатном стекле не обнаружено, что может быть связано с непрозрачностью исследуемого стекла в УФ-области (ширина запрещенной зоны около 5.2 eV). Наблюдаемая при возбуждении длинами волн $\lambda = 204$ и 355 nm люминесценция в области 450–600 nm отождествляется с кислородно-дефицитными дефектами стекла. Проведенный анализ спектроскопических данных показал, что с ростом концентрации гадолиния интенсивность люминесценции Gd^{3+} уменьшается (наблюдается концентрационное тушение), а эффективность люминесценции оптически активных дефектов возрастает вследствие переноса энергии между ионами гадолиния и этими дефектами.

Список литературы

- [1] А.С. Потапов, П.А. Родный, С.Б. Михрин, И.Р. Магунов. ФТТ **47**, 1386 (2005).
- [2] F. Auzel. Chem. Rev. **104**, 139 (2004).
- [3] F. W. Ostermayer, L.G. Van Uitert. Phys. Rev. B **1**, 4208 (1970).
- [4] M.A. Noginov, P. Venkateswarlu, M. Mahadi. J. Opt. Soc. Am. B **13**, 735 (1996).
- [5] R.T. Wegh, E.V.D. van Loef, A. Meijerink. J. Lumin. **90**, 111 (2000).
- [6] G.H. Dieke. Spectra and energy levels of rare earth ions in crystals. Interscience, N.Y. (1968).
- [7] W.T. Carnall, G.L. Goodman, K. Rajnak, R.S. Rana. Argonne National Laboratory Tech. Rep. ANL-88-8 (1988).
- [8] H. Kondo, T. Hirai, S. Hashimoto. J. Lumin. **102**, 727 (2003).
- [9] E. Malchukova, B. Boizot, D. Ghaleb, G. Petite. J. Non-Cryst. Solids **352**, 297 (2006).
- [10] E. Malchukova, B. Boizot, G. Petite, D. Ghaleb. J. Non-Cryst. Solids **353**, 2397 (2007).
- [11] Z. Yang, J.H. Lin, M.Z. Su, Y. Tao, W. Wang. J. Alloys Comp. **308**, 94 (2000).
- [12] D.Di Martino, A. Krasnikov, M. Nikl, K. Nitsch, A. Vedda, S. Zazubovich. Phys. Status Solidi A **201**, R 38 (2004).
- [13] Z. Tian, H. Liang, B. Han, Q. Su, Y. Tao, G. Zhang, Y. Fu. J. Phys. Chem. C **112**, 12 524 (2008).
- [14] L. Skuja. J. Non-Cryst. Solids **239**, 16 (1998).
- [15] R.T. Wegh, H. Donker, A. Meijerink, R.L. Lamminmaki, J. Holsa. Phys. Rev. B **56**, 13 841 (1997).

- [16] P.J. Deren, W. Strek, J.-C. Krupa. *Chem. Phys. Lett.* **928**, 217 (1998).
- [17] A.J. Vries, M.F. de Hazekamp, G. Blasse. *J. Lumin.* **42**, 275 (1988).
- [18] P.J. Alonso, V.M. Orera, R. Cases, R. Alcalá, V.D. Rodríguez. *J. Lumin.* **39**, 275 (1988).
- [19] R. Reisfeld, E. Greenberg, R. Velapoldi, B. Barnett. *J. Chem. Phys.* **56**, 1698 (1972).
- [20] G.H. Dieke, H.M. Crosswhite. *Appl. Opt.* **2**, 675 (1963).
- [21] J.W.V. Verwey, G.F. Imbusch, G. Blasse. *J. Phys. Chem. Solids* **50**, 813 (1989).
- [22] K. Binnemans, R. Van Deun, C. Goerller-Walrand, J.L. Adam. *J. Non-Cryst. Solids* **238**, 11 (1998).
- [23] A. Kumar, D.K. Rai, S.B. Rai. *Solid State Commun.* **117**, 387 (2001).
- [24] A. Kumar, D.K. Rai, S.B. Rai. *Spectrochim. Acta A* **57**, 2587 (2001).
- [25] J. Kliava, A. Malakhovskii, I. Edelman, A. Potseluyko, E. Patrakovskaja, S. Melnikova, T. Zarubina, G. Petrovskii, Y. Bruckental, Y. Yeshurun. *Phys. Rev. B* **71**, 104 406 (2005).
- [26] P. Yang, C.F. Song, M.K. Lu, J. Chang, Y.Z. Wang, Z.X. Yang, G.J. Zhou, Z.P. Ai, D. Xu, D.L. Yuan. *J. Solid State Chem.* **160**, 272 (2001).
- [27] L. Brixner, M. Crawford, J.-L. Adam, J. Lucas. *C.R. Acad. Sci. Paris. Ser. II* **309**, 1541 (1989).
- [28] S. Agnello, R. Boscaino, F. La Mattina, S. Grandi, A. Magistris. *Proc. of 2005 IEEE/LEOS Workshop* (2005). P. 422.
- [29] A.H. Edwards. In: *Defects in glasses* / Eds F.L. Galeener, D.L. Griscom, M.J. Weber. *Materials Research Society, Pittsburgh* (1986). P. 3.
- [30] T. Uchino, M. Takahashi, T. Yoko. *Phys. Rev. Lett.* **86**, 1777 (2001).
- [31] B. Boizot, G. Petite, D. Ghaleb, G. Calas. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **141**, 580 (1998).
- [32] B. Boizot, G. Petite, D. Ghaleb, G. Calas. *J. Non-Cryst. Solids* **283**, 179 (2001).