

М. Б. Ржевский

ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ СТЕКОЛ, АКТИВИРОВАННЫХ ТЕРБИЕМ

В настоящее время широкое развитие получило исследование спектрально-люминесцентных характеристик неорганических стекол, активированных редкоземельными элементами. Большой интерес, проявленный к такого рода исследованиям, в какой-то мере обусловлен тем, что ионы редкоземельных элементов, введенные в стекло, играют роль чувствительных зондов [1].

С целью получения сведений об изменениях, происходящих в среде окружающей редкоземельный ион, степени упорядоченности атомной структуры стекла и характере взаимодействия редкоземельного иона со стеклообразующими компонентами были исследованы спектры и длительность люминесценции, спектры возбуждения силикатных стекол в системах $R_2O - SiO_2$, где $R - Li, Na, K, Rb, Cs$ и $SiO_2 - CaO - MgO - Na_2O - AlF_3$, активированных тербием.

Стекла были получены путем сплавления шихт из материалов марки ч. д. а. в открытых корундизовых тиглях в силитовой печи при температуре $1400-1500^\circ$ в зависимости от состава. В качестве активатора использовалась окись тербия, вводимая в шихту в количестве 0,5 вес. % сверх 100. Содержание железа ограничивалось до минимума. После полного осветления расплавы отливались на холодную стальную плиту, а стекло состава $(Li_2O - SiO_2 (0,5Tb_2O_3))$ было получено путем резкой закалки при отливе расплава в холодную воду.

Спектры люминесценции в области $400-630$ нм при комнатной температуре регистрировались с помощью двойного дифракционного монохроматора ДФС-12, а затухание люминесценции — на установке, собранной на базе монохроматора УМ-2 и действующей по принципу двухдискового фосфороскопа. Люминесценция стекол возбуждалась волнами 365 нм излучения ртутной лампы ДРСШ-250, прошедшего через фильтр УФС-2 и раствор медного купороса. Приемником излучения служил фотоумножитель ФЭУ-27. При определе-

нии спектральной чувствительности фотоумножителя использовалась вольфрамовая ленточная лампа с цветовой температурой 2840°K . Затухание люминесценции измерялось по точкам. Излучение стекол регистрировалось в течение $5 \cdot 10^{-3}$ сек и $2,4 \cdot 10^{-2}$ сек с момента прекращения возбуждения в спек-

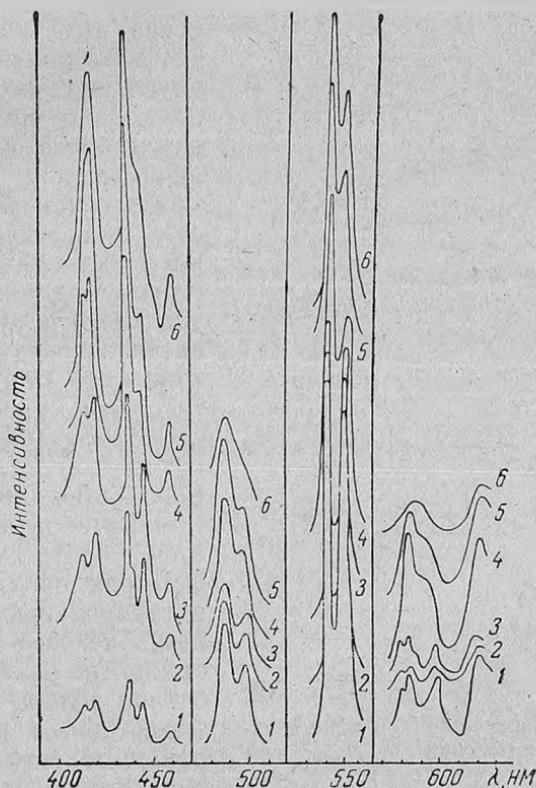


Рис. 1. Спектры люминесценции стекол, активированных тербием ($0,5\% \text{ Tb}_2\text{O}_3$):
 1— $\text{Cs}_2\text{O} \cdot 7\text{SiO}_2$; 2— $\text{Rb}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$; 3— $\text{K}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$;
 4— $\text{Li}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$; 5— $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$; 6— $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$.

тральной области с максимумом 436 и 550 нм соответственно. Временное разрешение установки около 10^{-4} сек. Спектры возбуждения регистрировались в спектральной области 300—500 нм на установке, состоящей из двух кварцевых монохроматоров [2]. Источником света возбуждения служила ксеноновая лампа ДКСШ-1000.

Спектры люминесценции всех исследованных силикатных стекол характеризуются наличием двух групп полос в области 400—470 нм и 480—630 нм, отличающихся интенсивностью и длительностью свечения. Структура и интенсивность полос первой группы очень сильно зависят от состава стекла

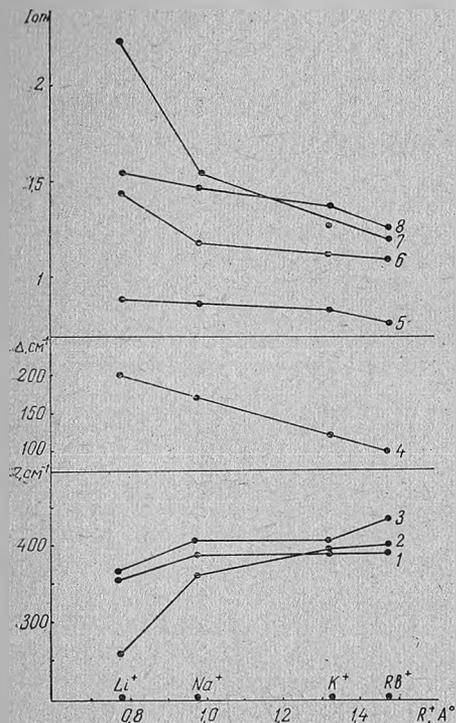


Рис. 2. Влияние состава стекла на относительную интенсивность ($I_{0\text{тн}}$), полуширину (Δ) и расстояние (r) между отдельными максимумами полос люминесценции силикатных стекол:

1 — расстояние между максимумами полос 436 и 443 нм; 2 — то же для 415 и 417 нм; 3 — то же для 487 и 496 нм; 4 — полуширина полосы с максимумом 550 нм; 5 — $\frac{I_{436}}{I_{443}}$; 6 — $\frac{I_{415}}{I_{417}}$; 7 —

$$\frac{I_{487}}{I_{496}}; 8 — \frac{I_{550}}{I_{487}}$$

мами 319; 336; 342,5; 345; 353; 358; 362; 378; 464; 468; 474,5; 482 и 494 нм. Среди них полосы с максимумами 378 и 482 нм — наиболее интенсивные.

Кривые затухания люминесценции имеют сложный харак-

(рис. 1). Так, в спектрах люминесценции стекол состава $R_2O \cdot 3SiO_2$ (0,5% Tb_2O_3) с увеличением радиуса иона-модификатора структура полос становится более четкой; увеличивается расстояние между максимумами, а сами максимумы смещаются на 70—80 cm^{-1} в сторону длинных волн; убывает полуширина и интенсивность полос (рис. 2). Следует отметить, что самым слабым свечением обладают образцы стекла состава $Cs_2O \cdot 7SiO_2$ (0,5% Tb_2O_3).

Причиной тому является факт наличия в спектрах поглощения неактивированных бинарных цезиево-силикатных стекол широкой и интенсивной полосы с максимумами 360 и 370 нм как раз в области возбуждения люминесценции.

В спектрах возбуждения стекол состава $Na_2O \cdot 3SiO_2$ (0,5% Tb_2O_3 , $\lambda_{\text{рег}} = 550$ нм) также наблюдаются две группы полос в области 300—390 и 460—500 нм с максиму-

тер и описываются суммой двух экспонент с разными значениями длительности возбужденного состояния τ , что свидетельствует о неоднородном строении стекол и наличии по крайней мере двух типов центров свечения. При регистрации излучения в области 436 нм длительность возбужденного состояния $\tau_{1(436)}$ центров свечения I практически постоянна для литиевых, натриевых и калиевых стекол и равна $1,1 \cdot 10^{-3}$ сек. Однако следует отметить, что в ряде случаев, особенно, когда интенсивность свечения центров II больше интенсивности свечения центров I, с увеличением радиуса иона-модификатора наблюдается убывание $\tau_{1(436)}$. Длительность возбужденного состояния $\tau_{2(436)}$ центров II возрастает от $1,8 \cdot 10^{-3}$ сек для литиевых стекол до $2,5 \cdot 10^{-3}$ сек для калиевых стекол.

Согласно [3, 4], в спектре люминесценции стекол, активированных тербием, первая группа полос обусловлена переходами с возбужденного уровня 5D_3 на уровни обращенного мультиплета $^7F_{0-6}$, а вторая группа полос — переходами с уровня 5D_4 на уровни $^7F_{0-6}$. Очевидно, наблюдаемая в поглощении первая группа полос обусловлена переходами с уровня 7F_6 на 5D_3 и вышележащие, а вторая — переходами с уровня 7F_6 на 5D_4 .

Влияние ионов-модификаторов на спектры и длительность люминесценции можно объяснить, если исходить из того факта, что введение в стекло модификаторов с большим ионным радиусом способствует разрыхлению кремнекислородного каркаса [5], ослабляет взаимодействие между ионом и лигандами и, по-видимому, обуславливает более сильную связь между активатором и его ближайшим окружением. На это указывает смещение полос люминесценции в сторону длинных волн при переходе от литиевых стекол к калиевым. В более рыхлых стеклах, очевидно, внутрикристаллическое поле, в котором находится ион активатора, более высокой симметрии, что не способствует снятию запрета для излучательных переходов [6]. На это указывает уменьшение интенсивности и увеличение длительности люминесценции стекол по мере увеличения радиуса иона-модификатора. Наблюдаемая зависимость τ_1 и τ_2 от состава стекла, а также данные о времени регистрации излучения центров свечения I позволяют предположить, что центры свечения I следует отнести к такому типу неоднородностей, структура которых не претерпевает существенных изменений, а количество неоднородностей значительно убывает при переходе от литиевых к калиевым стек-

лам [7]. Что касается центров свечения II, то их следует отнести к матрице стекла.

В спектрах люминесценции активированных тербием стекол, полученных на основе системы $\text{SiO}_2 - \text{CaO} - \text{MgO} - \text{Na}_2\text{O} - \text{AlF}_3$, слабовыраженная структура полос наблюдается для образцов, прошедших двухчасовую термообработку уже при 725 и 750°, и достаточно четкая — для образцов, гретых при температуре 900° (рис. 3).

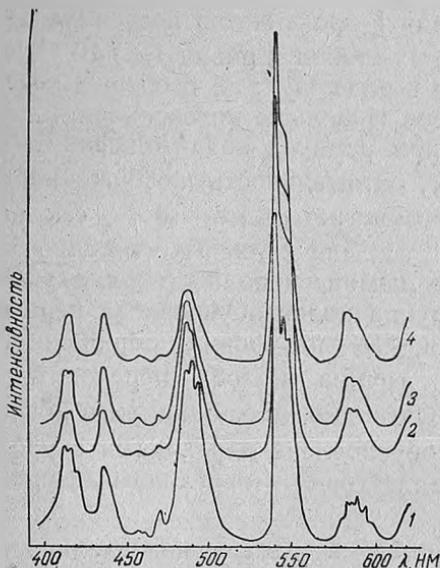


Рис. 3. Спектры люминесценции стекол системы $\text{SiO}_2 - \text{CaO} - \text{MgO} - \text{Na}_2\text{O} - \text{AlF}_3$ (0,5% Tb_2O_3), прошедших термообработку в течение 2 ч при температурах:

1—900°; 2—750°; 3—725°; 4—675°.

Для образцов, гретых в интервале температур 650—725°, τ_1 остается практически постоянной и равной $8,3 \cdot 10^{-4}$ сек при возбуждении в области 436 нм и $3,1 \cdot 10^{-3}$ сек при возбуждении в области 550 нм. Затем при повышении температуры до 750° τ_1 несколько возрастает $\tau_{1(436)} = 1 \cdot 10^{-3}$ сек; $\tau_{1(550)} = 3,4 \cdot 10^{-3}$ сек и остается постоянной для образцов, гретых при 800 и 900°. Аналогичную зависимость от температуры термообработки имеет τ_2 : в интервале температур 675—750° $\tau_{2(436)} = 1 \cdot 10^{-3}$ сек; $\tau_{2(550)} = 3,6 \cdot 10^{-3}$ сек, а в интервале температур 750—900° $\tau_{2(436)} = 1,55 \cdot 10^{-3}$ сек; $\tau_{2(550)} = 4,3 \cdot 10^{-3}$ сек. При этом следует отметить резкое уменьшение времени регистрации излучения центров I для образцов, гретых в интервале температур 725—800°, что является следствием уменьшения интенсивности свечения центров I, обусловленного сокращением их числа. Можно предположить, что центры I связаны со стекловидной фазой, количество которой убывает по мере кристаллизации стекла.

По данным рентгенофазового и электронномикроскопического анализов [8], в процессе объемной кристаллизации стекла, полученного на основе системы $\text{SiO}_2\text{—CaO—MgO—Na}_2\text{O—AlF}_3$ кристаллической фазой, которая выпадает первой, является пироксен со структурой, очень близкой к диопсиду, а появлению первой кристаллической фазы предшествует сильное микрорасплавление стекла. Анализ спектров люминесценции позволяет заключить, что первая кристаллическая фаза появляется у образцов, гретых при температуре 750° .

Наличие двух центров свечения указывает на существование микронеоднородности как в исходном стекле, так и в образцах, подвергшихся термообработке. По данным электронномикроскопических исследований [8], такими неоднородностями являются ликвационные капли. Так как центры I связаны с матрицей стекла, то центры II следует связать с ликвационными каплями. И по изменению τ_2 образцов, подвергшихся различным режимам термообработки, можно судить о структурных преобразованиях ликвационных капель. Так, в интервале температур $675\text{—}725^\circ$ постоянство τ_2 свидетельствует об одинаковой координации иона активатора, что указывает на структурное подобие ликвационных капель. По мере повышения температуры до 750° рост τ_2 свидетельствует о том, что структура ликвационных капель характеризуется большей степенью упорядоченности. На это указывает тот факт, что τ_2 остается постоянной для стекол, гретых в интервале температур $750\text{—}900^\circ$, т. е. когда стекло полностью закристаллизовано. Очевидно, в области температур $725\text{—}750^\circ$ в ликвационных каплях происходит формирование групп с таким расположением атомов, которое характерно для соединений, выпадающих при кристаллизации.

Литература

1. М. А. Ельшевич. Спектры редких земель. М., 1953.
2. В. П. Бобрович, С. В. Конев. ДАН СССР, 1964, т. 155, стр. 197.
3. Г. О. Карапетян, Г. А. Мокеева. В сб: Спектроскопия кристаллов. М., 1966.
4. Г. О. Карапетян, С. Г. Лунтер. ЖПС, 1966, т. 5, вып. 3, стр. 310.
5. М. А. Матвеев, А. В. Воронин. Тр. МХТИ. М., вып. 50, 1966, стр. 71.
6. В. С. Корольков и др. «Оптика и спектроскопия», 1967, т. 23, вып. 6, стр. 914.
7. В. К. Лeko. Изв. АН СССР. Неорган. мат-лы, 1967, т. 3, № 7, стр. 1224.
8. М. И. Кузьменков, Л. А. Жунина. В сб.: Безборные, бесщелочные и малощелочные стеклообразные системы и новые стекла на их основе. М., 1967.