М. Б. Ржевский, Ж. Б. Бондаренко

ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ СТЕКОЛ, АКТИВИРОВАННЫХ ЕВРОПИЕМ

В данной работе излагаются результаты исследования спектров и длительности люминесценции, спектров возбуждения и поглощения бинарных силикатных, фосфатных и боратных стекол, активированных европием.

Стекла состава $R_2O \cdot 3SiO_2$, $R_2O \cdot 4B_2O_3$, где R — Li, Na, K; $RO \cdot B_2O_3$, $RO \cdot P_2O_5$, где R — Mg, Zn, Ca, и системы Li_2O — B_2O_3 были синтезированы путем сплавления шихт, приготовленных из химически чистых материалов, в корундизовых тиглях в электрической печи сопротивления с силитовыми нагревателями. Активатор вводился в виде окиси европия (Eu_2O_3) в концентрации 1 и 5 вес % сверх 100.

Спектры люминесценции изучались с помощью дифракционного монохроматора ДФС-12 в спектральной области 400—650 нм при температуре 293°К.

Спектры поглощения в области 0,2—1 мк изучались на спектрофотометре СФ-4, а спектры возбуждения — на установке, состоящей из двух кварцевых монохроматоров и собранной по типу описанной в работе [179].

Затухание люминесценции зучалось на установке, собранной на базе монохроматора УМ-2 и действующей по принципу двухдискового фосфороскопа, Излучение стекол регистрировалось в течение $1{,}2 \cdot 10^{-2}$ сек с момента прекращения возбуждения в спектральной области с максимумом 160 нм. Временное разрешение установки $3 \cdot 10^{-4}$ сек. Затухание люминесценции измерялось по точкам.

В спектре люминесценции всех стекол с европием наблюдаются полосы с максимумом 579 н ($^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$), 591 нм ($^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$), 612 нм ($^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$) и 654 нм ($^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$), причем полоса ($^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$) расщеплена на 3, а полоса ($^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$) — на 5 компонентов. В области полосы ($^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$) никакой структуры не наблюдается, а полуширина её составляет величину порядка 100 $см^{-1}$. Для большинства исследованных нами стекол характерна так называемая «синяя люминесценция». Так, в спектрах люминесценции стекол состава $R_2O \cdot 3SiO_2$ (1% Eu_2O_3) и $R_2O \cdot 2P_2O_5$ (1% Eu_2O_3) наблюдается очень широкая и малоинтенсивная

полоса с максимумом в области 410—430 нм; в спектрах люминесценции стекол состава $RO \cdot P_2O_5$ (1% Eu_2O_3) и $Li_2O \cdot 9B_2O_3$ (1% Eu_2O_3) эта полоса очень интенсивна, причем в спектрах люминесценции стекол в системе $Li_2O - B_2O_3$ (рис. 1) максимум полосы смещается с 410 до 480 нм при увеличении содержания окиси лития до 25 мол. %. Анализ структуры полос в спектрах люминесценции показал, что с увеличением радуса иона-модификатора расстояния между крайними компонентами расщепления $\Delta\nu$ полосы ($^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$) уменьшается. Исключением являются спектры стекол состава $R_2O_5 \cdot 4B_2O_3$ (1% Eu_2O_3) и $R_2O \cdot P_2O_5$ (1% Eu_2O_3).

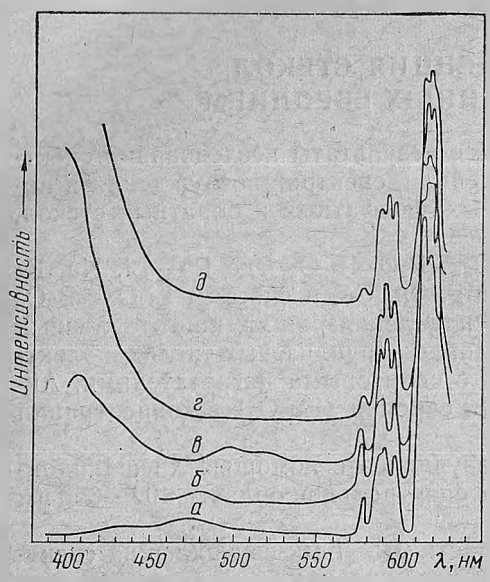

Рис. 1. Влияние состава стекла на спектры люминесценции стекол в системе $Li_2O—B_2O_3$, активированных европием (1% Eu_2O_3):

а—$Li_2O \cdot 2B_2O_3$; *б*—$Li_2O \cdot 3B_2O_3$; *в*—$Li_2O \cdot 5B_2O_3$; *г*—$Li_2O \cdot 7B_2O_3$; *д*—$Li_2O \cdot 9B_2O_3$.

С увеличением радиуса иона-модификатора уменьшается также относительная интенсивность $\frac{I_{579}}{I_{612}}$ в спектрах люминесценции щелочно-силикатных и щелочно-боратных стекол. Исключение составляют стекла $RO \cdot B_2O_3$ (1% Eu_2O_3) и $R_2O \cdot P_2O_5$ (1% Eu_2O_3). Для стекол системы $Li_2O - B_2O_3$ (1% Eu_2O_3) резкое возрастание величины $\Delta\nu$ и $\frac{I_{579}}{I_{612}}$ наблюдаетсяя в области составов с содержанием окиси лития 16,7—25 мол.% (табл. 1).

С увеличением радиуса иона-модификатора смещается в сторону длинных волн максимум полосы ($^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$) в спектрах люминисценции щелочно-силикатных (на 15 $см^{-1}$), щелочно-боратных стекол (на 30 $см^{-1}$) и несколько смещаются в сторону коротких волн в спектрах люминесценции стекол состава $RO \cdot B_2O_3$ (1% Eu_2O_5 и $RO \cdot P_2O_3$ (1% Eu_2O_3). В спектрах люминесценции стекол системы $Li_2O - B_2O_3$ (1% Eu_2O_3) при увеличении содержания окиси лития с 7,7 мол.% до 50 мол.% максимум полосы ($^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$) смещается в сторону коротких волн на 30 $см^{-1}$.

Из сравнения между собой спектров люминесценции литиевых, фосфатных, силикатных и боратных стекол, активированных европием (табл. 1), следует, что величина $\Delta\nu$, полуширина и относительная интенсивность полосы ($^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$) возрастает при

Табл. 1. **Влияние состава стекла на длительность возбужденного состояния τ и относительную интенсивность $\frac{I_{0i}}{I_0}$ излучение центров I и II, положение ν полуширину Δ и относительную интенсивность $\left(\frac{I_{579}}{I_{612}}\right)$ полосы ($^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$), расстояние $\Delta\nu$ между крайними компонентами расщепления полосы ($^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$) в спектрах люминесценции фосфатных, силикатных и боротных стекол**

Состав стекла	Концентрация активатора (Eu_2O_3), вес %	τ_1	τ_2	$\frac{I_{01}}{I_0}$	$\frac{I_{02}}{I_0}$	ν, см$^{-1}$	Δ, см$^{-1}$	$\frac{I_{579}}{I_{612}}$	$\Delta\nu$, см$^{-1}$
$Li_2O \cdot P_2O_5$	1	$2,4 \cdot 10^{-3}$	$5,75 \cdot 10^{-3}$	0,87	0,13	17270	—	0,05	192
$Li_2O \cdot 2P_2O_5$	1	$2,6 \cdot 10^{-3}$	$7,4 \cdot 10^{-3}$	0,92	0,08	17270	80	0,05	183
$Na_2O \cdot P_2O_5$	1	$2,2 \cdot 10^{-3}$	$5,0 \cdot 10^{-3}$	0,97	0,03	17271	—	0,064	192
$MgO \cdot P_2O_5$	1	$1,87 \cdot 10^{-3}$	$5,5 \cdot 10^{-3}$	0,8	0,2	17271	—	0,07	242
$ZnO \cdot P_2O_5$	1	$1,84 \cdot 10^{-3}$	$5,35 \cdot 10^{-3}$	0,84	0,16	17271	—	0,07	264
$CaO \cdot P_2O_5$	1	$1,95 \cdot 10^{-3}$	$3,63 \cdot 10^{-3}$	0,8	0,2	17271	—	0,11	214
$Li_2O \cdot 2SiO_2$	1	$1,96 \cdot 10^{-3}$	$3,85 \cdot 10^{-3}$	0,88	0,12	17270	90	0,1	235
$Li_2O \cdot 3SiO_2$	1	$1,70 \cdot 10^{-3}$	$2,6 \cdot 10^{-3}$	0,44	0,56	17270	104	0,125	307
$Na_2O \cdot 3SiO_2$	1	$2,55 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-3}$	0,56	0,44	17256	90	0,09	193
$K_2O \cdot 3SiO_2$	1	$3,0 \cdot 10^{-3}$	$4,0 \cdot 10^{-3}$	0,8	0,2	17256	60	0,05	143
$Li_2O \cdot B_2O_3$	1	$1,84 \cdot 10^{-3}$	$5,5 \cdot 10^{-3}$	0,94	0,06	17295	—	0,086	257
$Li_2O \cdot 2B_2O_3$	1	$2,07 \cdot 10^{-3}$	$4,55 \cdot 10^{-3}$	0,91	0,09	17316	120	0,13	296
$Li_2O \cdot 3B_2O_3$	1	$2,05 \cdot 10^{-3}$	$4,5 \cdot 10^{-3}$	0,59	0,41	17301	120	0,17	285
$Li_2O \cdot 4B_2O_3$	1	$2,05 \cdot 10^{-3}$	$5,25 \cdot 10^{-3}$	0,65	0,35	17301	120	0,14	226
$Li_2O \cdot 5B_2O_3$	1	$2,05 \cdot 10^{-3}$	$5,25 \cdot 10^{-3}$	0,52	0,47	17301	181	0,12	214
$Li_2O \cdot 6B_2C_3$	1	$2,15 \cdot 10^{-3}$	$5,55 \cdot 10^{-3}$	0,69	0,31	17286	150	0,15	214
$MgO \cdot 9B_2O$	1	$2,22 \cdot 10^{-3}$	$8,25 \cdot 10^{-3}$	0,71	0,29	17271	149	0,09	214
$Li_2O \cdot B_2O_3$	1	$1,77 \cdot 10^{-3}$	$4,1 \cdot 10^{-3}$	0,91	0,09	17301	—	0,11	307
$ZnO \cdot B_2O_3$	1	$1,77 \cdot 10^{-3}$	$6,15 \cdot 10^{-3}$	0,89	0,11	17301	—	0,1	285

переходе от фосфатных к силикатным и боратным стеклам, а максимум этой полосы смещается в сторону коротких волн.

Спектры возбуждения характеризуются большим числом достаточно узких полос с максимумами 298, 304, 318, 322, 328, 362, 365, 376, 382, 394, 398, 400, 415, 465, 475, 527, 534, 578, 590 нм.

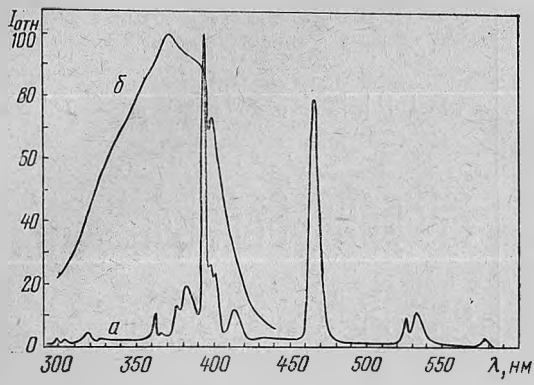

Рис. 2. Спектр возбуждения стекла состава $MgO \cdot P_2O_5$ (1% Eu_2O_3); $T = 293°K$: a — $\lambda_{регистр}$ = 616 нм; $б$ — $\lambda_{регистр}$ = 410 нм.

Положение полос в спектрах возбуждения соответствует положению в спектрах поглощения, причем в спектрах поглощения еще дополнительно наблюдается широкая полоса с максимумом в области 1350 нм. В спектрах возбуждения стекол (рис. 2), для которых наблюдалась интенсивная «синяя люминесценция», имеется очень широкая полоса с максимумом в области 370 нм. При этом имеет место резкое убывание интенсивности коротковолновой группы полос по сравнению с интенсивностью тех же полос в спектре возбуждения стекол, где интенсивность «синей люминесценции» мала (рис. 3). Из сравнения спектров поглощения силикатных, фосфатных и боратных стекол, активированных европием, следует, что изменение состава стекла мало сказывается на положении и структуре полос. Наблюдается лишь небольшое увеличение интенсивности и убывание полуширины полос в спектре поглощения фосфатных стекол по сравнению с силикатными и боратными (табл. 2).

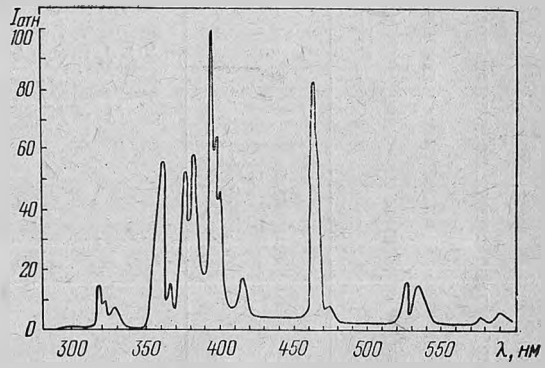

Рис. 3. Спектр возбуждения стекла состава $Li_2O \cdot 2P_2O_5$ (5% Eu_2O_3), $T = 293°K$, $\lambda_{регистр}$ = 616 нм.

Кривые затухания люминесценции стекол являются сложными и представляют собой результат наложения двух экспонент, характеризующихся разными значениями длительности возбужденного состояния τ, что указывает на микронеоднородное строе-

Табл. 2. **Изменение полуширины Δ наиболее интенсивных полос в спектрах поглощения фосфатных, силикатных и боратных стекол с европием (5% Eu_2O_3)**

Состав стекла	Δ 362, $см^{-1}$	Δ 394, $см^{-1}$
$Li_2O \cdot 2P_2O_5$	310	260
$Li_2O \cdot 2SiO_2$	770	590
$Li_2O \cdot 2B_2O_3$	930	690

ние стекол и наличие двух типов центров сечения. Структурная идентификация центров свечения проводилась с использованием тех же критериев, что и в [180]: центры свечения II следует связывать с микронеоднородностями в стекле, а центры свечения I — с матрицей стекла.

Увеличение концентрации активатора до 5 вес.% Eu_2O_3 существенно не изменяет длительности возбужденного состояния иона европия, а излучение стекол таково, что практически не представляется возможным судить о степени неоднородности стекол, используя только данные о длительности люминесценции. Так, например, в стеклах состава $LiO \cdot 2SiO_2$ (1% Eu_2O_3), где зарегистрировано два свечения с $\tau_1 = 1{,}96 \cdot 10^{-3}$ сек и $\tau_2 = 3{,}85 \cdot 10^{-3}$ сек, при увеличении концентрации активатора до 5 вес.% Eu_2O_3 зарегистрированы только центры свечения одного типа с $\tau = 2{,}3 \cdot 10^{-3}$ сек. В литиевоборатных стеклах также зарегистрированы центры одного типа с $\tau = 2{,}3 \cdot 10^{-3}$ сек, $\tau = 2{,}55 \cdot 10^{-3}$ сек и $\tau = 2{,}7 \cdot 10^{-3}$ сек при концентрации 33,3 мол.%, 16,7 мол.% и 10 мол.% Li_2O соответственно. В стеклах состава $Li_2O \cdot 2P_2O_5$ (1% Eu_2O_3) $\tau_1 = 2{,}6 \cdot 10^{-3}$ сек, $\tau_2 = 7{,}4 \cdot 10^{-3}$ сек, а в стеклах состава $Li_2O \cdot 2P_2O_5$ (5% Eu_2O_3) $\tau = 2{,}7 \cdot 10^{-3}$ сек. При этом наблюдается резкое возрастание интенсивности излучения центров *1*, что является, очевидно, следствием избирательного вхождения активатора в одну фазу стекла.

Известно [181], что наблюдаемые в спектре люминесценции ионов европия полосы обусловлены переходами с двух возмущенных уровней $^5D_0$ и $^5D_1$ на компоненты основного терма ^7F_j (где $j = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6$). Расщепление уровней вызвано электрическими полями, в которых находится ион европия. Характер и величина расщепления зависит от симметрии и напряженности поля. По числу наблюдаемых компонент в пределах какой-либо одной полосы люминесценции можно судить о симметрии поля. Так, если переход ($^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$) состоит из двух компонент с соотношением интенсивностей 2:1, то электрическое поле обладает осью симметрии 3-порядка (или более высокой симметрией, кроме кубической) и более низкой симметрией, если переход ($^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$) состоит их трех компонент, а переход ($^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$) — из пяти. Распределение энергии в спектре люминесценции также связано с симметрией внутримолекулярного электрического поля

и по изменению интенсивности полосы ($^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$) (точнее $\frac{I^5D_0 \rightarrow {}^7F_0}{I^5D_0 \rightarrow {}^7F_2}$, так как полоса ($^5D_0$ $^7F_2$) характеризуется наибольшей интенсивностью в спектрах люминесценции стекол с европием) можно качественно судить об изменении симметрии поля. Полоса ($^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$) в электрических полях не расщепляется, и наличие определенной структуры указывает на существование в среде нескольких центров свечения с различной координацией иона европия. По ширине и форме этой полосы можно судить о степени неоднородности окружения иона европия. Смещение максимума полосы ($^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$) в сторону длинных волн указывает на возрастание связи Eu — O и на степень ионности этой связи.

Расстояние между крайними компонентами расщепления полосы ($^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$) определяется величиной напряженности электрического поля, в котором находится ион европия, а следовательно, всякое изменение в структуре ближайшего окружения иона европия сразу же отразится на величине расщепления. Так, ослабление ковалентных связей и увеличение степени ионности связей в стекле, ослабление силы поля лигандов выражается в уменьшении величины расщепления этой полосы.

Хотя спектры поглощения и менее чувствительны к структурным изменениям в стекле, чем спектры люминесценции, тем не менее анализ ширины и интенсивности полос в спектре поглощения также дает возможность оценить характер изменения связи и степень неоднородности ближайшего окружения иона активатора.

Таким образом, исследуя положение, полуширину и интенсивность отдельных полос в спектрах люминесценции, а также длительность свечения стекол, можно заключить, что, во-первых, во всех без исключения исследованных нами стеклах ион европия находится в поле низкой симметрии.

Во-вторых, в стеклах состава $R_2O \cdot 3SiO_2$ (1% Eu_2O_3) с увеличением радиуса иона-модификатора связь Eu — O возрастает; сила электрического поля, в котором находится ион активатора, убывает, а симметрия поля возрастает. Аналогичные закономерности наблюдаются и для стекол состава $R_2O \cdot 4B_2O_3$ (1% Eu_2O_3).

В стеклах состава $R_2O \cdot P_2O_5$ (1% Eu_2O_3) с увеличением радиуса иона-модификатора величина связи Eu — O и сила электрического поля практически не изменяются, симметрия поля убывает.

В стеклах состава $RO \cdot B_2O_3$ (1% Eu_2O_3) и $RO \cdot P_2O_5 \cdot$ (1% Eu_2O_3) при эквимолекулярной замене MgO на Zn и CaO электрическое поле, в котором находится ион активатора, убывает, симметрия поля возрастает, связь Eu — O незначительно убывает.

В литиевоборатных стеклах с увеличением концентрации окиси лития до 20—25 мол % имеет место понижение симметрии, а при дальнейшем увеличении концентрации окиси лития — повышение симметрии локального поля, при этом связь Eu — O убывает, а сила поля возрастает. Наблюдаемые изменения спект-

рально-люминесцентных характеристик в области составов с 16,7—25 мол. % Li_2O указывают на существенные изменения структуры ближайшего окружения иона европия. Наши наблюдения подтверждают выводы, сделанные другими исследователями. Так, авторы работы [182], исследовавшие люминесценцию боратных стекол с европием, обнаружили понижение симметрии и однородности окружения иона европия при повышении концентрации модификатора до 10—20 мол. %. Дальнейшее увеличение концентрации модификатора до 30—35 мол.% способствовало образованию тетраэдрически координированного бора и повышало симметрию и однородность окружения. Авторы работы [183], исследовав влияние концентрации щелочного окисла в натриевоборатных стеклах с европием на полуширину и интенсивность полосы с максимумом 579 нм, также указывают, что эти величины достигают максимума в области смеси координаций атомов бора.

В литиевых стеклах, в которых меняется тип стеклообразователя, связь Eu — O и симметрия локального электрического поля убывают, а сила поля возрастает при переходе от фосфатных к силикатным и боратным стеклам.

В-третьих, сам факт существования «синей люминесценции» практически во всех исследованных стеклах с европием указывает на то, что часть ионов европия в стекле восстановлена до двухвалентного состояния. Известно [184], что условия варки сильно влияют на свойства стекол с европием и у стекол, сваренных в жестких восстановительных условиях, возникает полоса поглощения в области 300—400 нм и появляется широкая полоса излучения в синей области спектра. Хотя исследованные нами стекла варились в условиях, при которых восстановление было затруднено, тем не менее такие стекла, как литиевоборатные с малым содержанием окиси лития, а также стекла состава $MgO \cdot P_2O_5$ (1% Eu_2O_3) и $CaO \cdot P_2O_5$ 1% Eu_2O_3), являются очень удобной средой для восстановления европия до двухвалентного состояния.