

Спектрально-люминесцентные свойства и структура оптических центров Eu- и Ce–Eu-содержащих кварцевых гель-стекол

© Г.Е. Малашкевич, А.Г. Маханек*, А.В. Семченко**, В.Е. Гайшун**,
И.М. Мельниченко**, Е.Н. Подденежный**

Институт молекулярной и атомной физики Академии наук Белоруссии,
220072 Минск, Белоруссия

* Институт физики Академии наук Белоруссии,
220072 Минск, Белоруссия

** Гомельский государственный университет им. Ф. Скорины,
246699 Гомель, Белоруссия

E-mail: llum@imaph.bas-net.by

(Поступила в Редакцию 17 июня 1998 г.)

Исследованы Eu- и Ce–Eu-содержащие кварцевые стекла, полученные путем прямого перехода золь–гель–стекло. Обнаружено, что превращение ксерогеля в стекло ведет к понижению симметрии оптических центров Eu^{3+} с гексагональной до ромбической и многократному возрастанию эффективности возбуждения их люминесценции через полосу переноса заряда. В соактивированных стеклах искажение этих центров усиливается и дополнительно появляются сложные Ce^{4+} – Eu^{3+} -центры, в которых оксокомплексы $\text{Eu}(\text{III})$ характеризуются кубической симметрией и сенсбилизацией люминесценции ионов Eu^{3+} фотовосстановленными ионами $(\text{Ce}^{4+})^-$. С помощью методов теории кристаллического поля показано, что координационное число катиона в таких оксокомплексах равно восьми. Установлено, что подобные структурные образования существуют и в отожженных ксерогелях, однако спектроскопически они проявляются лишь при низкотемпературном сокращении межатомных расстояний, в результате которого становится возможной указанная сенсбилизация.

В [1] было показано, что при соактивации Sm-содержащих кварцевых гель-стекол церием образуются сложные центры, которые радикально отличаются своими спектрально-люминесцентными характеристиками от центров одноактивированного стекла и включают соединенные мостиковым кислородом ионы Sm^{3+} и Ce^{4+} . Ионы Sm^{3+} в таких центрах характеризуются в среднем более высокой симметрией локального окружения и эффективной сенсбилизацией люминесценции фотовосстановленными ионами $(\text{Ce}^{4+})^-$. Существенное влияние церия в аналогичных стеклах было обнаружено и на структуру оптических центров неодима [2]. Эти факты стимулировали более глубокое исследование влияния церия на структуру и свойства сложных оптических центров лантаноидов в подобных матрицах.

В настоящей работе предпринята попытка получить новые данные по структуре таких сложных центров в кварцевых гель-стеклах путем использования в качестве спектроскопического зонда ионов Eu^{3+} , положение энергетических уровней $4f$ -конфигурации и интенсивности внутриконтинуальных переходов которых достаточно однозначно рассчитываются с помощью методов теории кристаллического поля. Параллельно попытались выяснить наиболее эффективные каналы возбуждения люминесценции этих ионов в одноактивированных и соактивированных церием стеклах.

1. Теория

Хорошо известно, что при расчетах матричных элементов потенциальной энергии $4f$ -оболочки ионов лантаноидов в поле лигандов V ее удобно разложить в ряд по неприводимым тензорным операторам [3, 4]

$$V = \sum_{t,p} B_{tp} D_p^t, \quad (1)$$

где

$$B_{tp} = \sum_j \frac{z_j e^2}{R_j^{t+1}} C_p^t(\Theta_j \Phi_j), \quad (2)$$

$$D_p^t = \sum_i r_i^t C_p^t(\vartheta_i \varphi_i), \quad C_p^t = \left(\frac{4\pi}{2t+1} \right)^{1/2} Y_p^t, \quad (3)$$

$z_j e$ — заряд j -го лиганда, сферические координаты которого R_j , Θ_j , Φ_j ; r_i , ϑ_i , φ_i — сферические координаты i -го электрона незаполненной $4f$ -оболочки; Y_p^t — сферическая функция. Если рассматривать величины $B_{tp} \bar{r}^t$ (где $\bar{r}^t = \int_0^\infty r^t R^2(r) r^2 dr$) как параметры, описывающие относительное расположение уровней энергии отдельных f -орбиталей и подлежащие определению из эксперимента, то такая полуэмпирическая теория кристал-

лического поля позволяет успешно интерпретировать расщепление уровней энергии и интенсивности линий в спектрах лантаноидов, обусловленных переходами между подуровнями $4f$ -оболочки. При этом относительные интенсивности отдельных компонент, соответствующих переходам из состояния 5D_0 ионов Eu^{3+} в состояния 7F_j , будут описываться формулой

$$I_{rel}(JM) \sim \left[\sum_{t,p} B_{tp} \begin{pmatrix} 1 & t & J \\ q & p & M \end{pmatrix} \right]^2, \quad (4)$$

где $q = 0$ для π -компоненты и ± 1 для σ -компоненты электродипольного перехода, а t принимает значения 1, 3, 5, 7. В этой формуле нечетные параметры кристаллического поля B_{tp} связаны с параметрами A_{tp} в разложении потенциала по операторам эквивалентам в формализме Стивенса [5] соотношением $B_{tp} = \tau_{tp} A_{tp}$, для которого величины коэффициентов τ_{tp} можно найти в [3]. В частности, для параметров четвертого и шестого порядка величины τ_{40} и τ_{60} равны 8 и 16 соответственно.

2. Материалы и методика эксперимента

Синтез стекол осуществляется по известной модификации золь-гель-метода, позволяющей получать объемные образцы достаточно высокого оптического качества [6]. Активизация проводилась методом пропитки пористых ксерогелей водно-спиртовыми растворами хлористых солей соответствующих лантаноидов с различной концентрацией C . Все реактивы имели квалификацию не хуже "хч". Перед измерениями ксерогели отжигались на воздухе в течение 1 часа при температуре, предшествующей началу процесса зарастания пор ($T = 1100^\circ\text{C}$). Спекание стекол осуществлялось на воздухе при $T = 1200^\circ\text{C}$ в течение 2 часов с последующим инерционным охлаждением. При необходимости изменения зарядной формы активаторов стекла подвергались отжигу в атмосфере водорода при $T = 900^\circ\text{C}$ в течение 3 часов.

Для анализа спектров светоослабления использовался спектрофотометр "Beckman-UV5270", при этом в канал сравнения помещалось неактивированное кварцевое гель-стекло одинаковой толщины с измеряемым. Спектры люминесценции (СЛ) и ее возбуждения (СВЛ) регистрировались на спектрофлуориметре СДЛ-2, исправлялись [7] и представлялись в виде зависимости числа квантов на единичный интервал длин волн $dn/d\lambda$ от длины волны. С целью улучшения разрешения индивидуальных компонент спектры люминесценции записывались при охлаждении образцов до 77 К. Для уменьшения гашения люминесценции при записи СВЛ использовались образцы с толщиной, обеспечивающей оптическую плотность менее 0.2.

3. Результаты

На рис. 1 изображены спектры светоослабления Eu- и Ce-Eu-содержащих кварцевых гель-стекол в видимой и ультрафиолетовой областях. Видно, что в спектре одноактивированного стекла с C_{EuCl_3} mass % наблюдаются слабые узкие полосы при 395 (переход ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ ионов Eu^{3+}), 460 (переход ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$) и 530 nm (переход ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_1$) и широкая интенсивная полоса при 230 nm (кривая 1). Термообработка этого стекла в водороде ведет к заметному ослаблению широкой полосы и появлению "плеча" при 300 nm, длинноволновое "крыло" которого тянется до 450 nm (кривая 2). Спектр соактивированного стекла с $2C_{\text{CeCl}_3} = C_{\text{EuCl}_3} = 1$ mass % отличается от спектра одноактивированного снижением относительной интенсивности полосы при 395 nm и наличием интенсивной широкой полосы при 250 nm (кривая 3). В результате термообработки данного стекла в водороде эта полоса трансформируется в относительно слабоинтенсивную полосу при 320 nm и становится заметной более коротковолновая полоса, присущая одноактивированному стеклу (кривая 4).

На рис. 2 изображены СЛ и СВЛ Eu-содержащих ксерогеля и кварцевого гель-стекала с $C_{\text{EuCl}_3} = 3$ mass %. Видно, что СЛ ксерогеля при возбуждении с длиной волны $\lambda_{exc} = 395$ nm представлен (кривая 1) рядом слаборазрешенных узких полос, наиболее интенсивная из которых лежит при 615 nm (переход ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$). При $\lambda_{exc} = 320$ nm узкополосный СЛ ксерогеля изменяется незначительно (по этой причине на рис. 2 не показан), однако появляются слаборазрешенная интенсивная и широкая полосы при 380 nm (кривая 2). СВЛ ксерогеля при регистрации на длине волны $\lambda_{reg} = 615$ nm представлен узкими полосами, соответствующими $f-f$ -переходам ионов Eu^{3+} , и широкой полосой при 270 nm (кривая 3). В СЛ стекла при $\lambda_{exc} = 395$ nm (кривая 4) наблюдаются ослабление относительной интенсивности полосы ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ ($\lambda \sim 700$ nm) и небольшое усиление расщепления полос ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ ($\lambda \sim 590$ nm) и ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$. Смещение λ_{exc} в коротковолновую сторону слабо от-

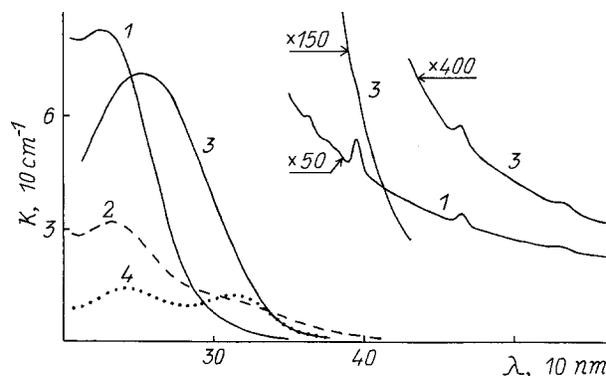


Рис. 1. Спектры светоослабления Eu- и Ce-Eu-содержащих кварцевых гель-стекол. C_{CeCl_3} (mass %): 0 (1, 2); 0.5 (3, 4). C_{EuCl_3} (mass %): 1 (3, 4); 3 (1, 2). 2 и 4 — образцы, отожженные в водороде. $T = 298$ К.

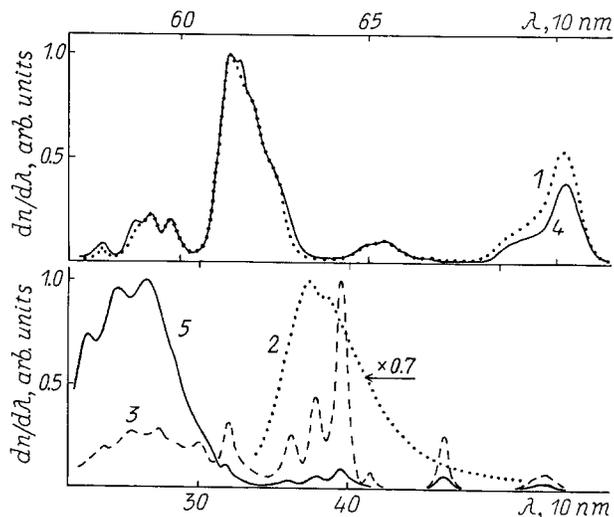


Рис. 2. Спектры люминесценции и ее возбуждения Eu-содержащих ксерогеля (1–3) и кварцевого гель-стекла (4, 5). $C_{EuCl_3} = 3 \text{ mass \%}$. λ_{exc} (nm): 320 (2), 395 (1, 4). $\lambda_{reg} = 615 \text{ nm}$ (3, 5). Интенсивность полосы 2 дана относительно полосы при 615 nm. T (K): 77 (1, 2, 4); 298 (3, 5).

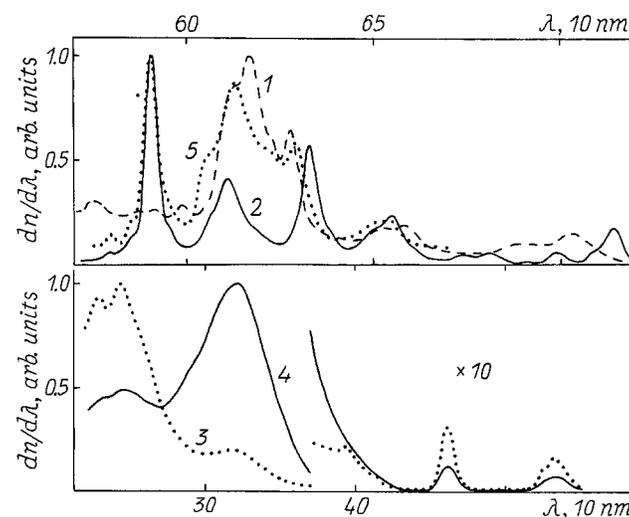


Рис. 3. Спектры люминесценции и ее возбуждения Ce-Eu-содержащих кварцевого гель-стекла (1–4) и ксерогеля (5). $2C_{CeCl_3} = C_{EuCl_3} = 1 \text{ mass \%}$. λ_{exc} (nm): 320 (2, 5); 395 (1). λ_{reg} (nm): 591 (4); 615 (3). T (K): 77 (1, 2, 5); 298 (3, 4).

ражается на узкополосном спектре и сопровождается появлением гораздо менее интенсивной по сравнению с ксерогелем ультрафиолетовой люминесценции. СВЛ стекла при $\lambda_{reg} = 615 \text{ nm}$ (кривая 5) отличается от одноименного спектра ксерогеля заметным коротковолновым смещением и значительно большей относительной интенсивностью полосы при 270 nm, а также приблизительно одинаковой интенсивностью полос ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ и ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$. Сканирование λ_{reg} по полосам ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_j$ ведет к небольшому перераспределению интенсивности

в этом спектре. При уменьшении C_{EuCl_3} до 0.3 mass% принципиальных изменений рассмотренных спектров не происходит.

На рис. 3 изображены СЛ и СВЛ Ce-Eu-содержащих кварцевого гель-стекла и ксерогеля с $2C_{CeCl_3} = C_{EuCl_3} = 1 \text{ mass \%}$. Видно, что при $\lambda_{exc} = 395 \text{ nm}$ узкополосный СЛ соактивированного стекла (кривая 1) отличается от соответствующего спектра рассмотренного выше одноактивированного стекла существенным ослаблением полос ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ и ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ и усилением расщепления полосы ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$. Смещение λ_{exc} в коротковолновую сторону ведет к радикальному изменению этого спектра. В частности, при $\lambda_{exc} = 320 \text{ nm}$ (кривая 2) происходят многократное усиление полосы ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$, сильное расщепление полосы ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ на две компоненты сравнимой интенсивности, причем полоса ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ ($\lambda \sim 580 \text{ nm}$) почти полностью отсутствует. Примечательно, что при увеличении T с 77 до 298 K относительная интенсивность полосы ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ на данном спектре уменьшается почти в 2 раза. При сканировании λ_{exc} в области 300–380 nm общий вид узкополосного спектра сохраняется, но соотношение относительных интенсивностей переходов в 7F_j -состояния и количество компонент расщепления полосы ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ изменяются. Заметим, однако, что появляющиеся при изменении λ_{exc} дополнительные компоненты имеют существенно меньшую интенсивность, чем основные. При $\lambda_{exc} < 280 \text{ nm}$ узкополосный СЛ начинает уподобляться полученному при $\lambda_{exc} = 395 \text{ nm}$. СВЛ стекла при $\lambda_{reg} = 615 \text{ nm}$ (кривая 3) в общих чертах повторяет спектр, изображенный на рис. 2 кривой 5, а при $\lambda_{reg} = 591 \text{ nm}$ появляется интенсивная широкая полоса с максимумом при 320 nm (кривая 4). Узкополосный СЛ соактивированного ксерогеля при $\lambda_{exc} = 320 \text{ nm}$ и $T = 298 \text{ K}$ слабо отличается от одноименного спектра Eu-содержащего ксерогеля, однако при $T = 77 \text{ K}$ (кривая 5) он начинает уподобляться кривой 2.

На рис. 4 изображены СЛ Eu- и Ce-Eu-содержащих стекол, отожженных в водороде. Видно, что для одноактивированного стекла при $\lambda_{exc} = 320 \text{ nm}$ имеет место появление дополнительных широких перекрывающихся полос при 480 и 600 nm (кривая 1). При этом его узкополосный спектр в основных чертах подобен тако-

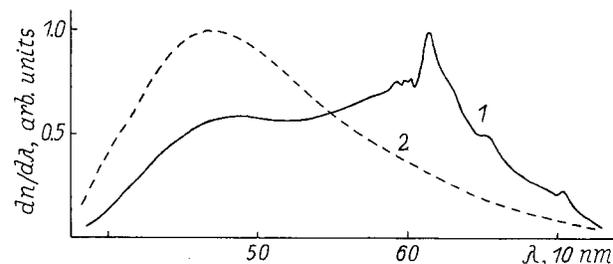


Рис. 4. Спектры люминесценции Eu- и Ce-Eu-содержащих кварцевых гель-стекла, отожженных в водороде. C_{CeCl_3} (mass%): 0 (1); 0,5 (2). C_{EuCl_3} (mass%): 1 (2); 3 (1). $\lambda_{exc} = 320 \text{ nm}$. $T = 298 \text{ K}$.

вому до отжига. Изменение λ_{exc} в диапазоне 300–400 nm сопровождается перераспределением интенсивности и небольшим смещением широких полос, но практически не отражается на относительных интенсивностях и спектральном положении узких. В спектре соактивированного стекла при $\lambda_{exc} = 320$ nm узкополосная люминесценция ионов Eu^{3+} вообще не регистрируется, а наблюдается лишь широкая полоса при 470 nm (кривая 2).

4. Обсуждение

Приведенные на рис. 1 узкополосные спектры светоослабления являются типичными для $f-f$ -переходов ионов Eu^{3+} . При этом монотонное увеличение k с уменьшением λ на кривой 1 связано со светорассеянием из-за микронеоднородности стекла, вызванной несовместимостью высококоординированных европий-кислородных полиэдров со структурным каркасом SiO_2 , а интенсивная полоса в области 230 nm, вероятнее всего, обусловлена поглощением в полосе переноса заряда (ПЗ) с лигандов на ионы Eu^{3+} . Уменьшение интенсивности этой полосы с одновременным уширением и появлением "плеча" при 300 nm в результате отжига Eu -содержащего стекла в водороде (кривая 2) можно связать с образованием в стекле стабильных ионов Eu^{2+} . Как известно [8], спектры поглощения последних в плавленном кварцевом стекле характеризуются наличием двух широких полос при 250 и 300 nm. Появление интенсивной полосы при 250 nm в спектре соактивированного стекла (кривая 3) обусловлено переносом заряда с лигандов на ионы Ce^{4+} [6]. Трансформация этой полосы для отожженного в водороде одноименного стекла в слабоинтенсивную полосу при 320 nm (кривая 4) связана с уменьшением концентрации четырехзарядного церия в результате его восстановления до трехзарядного, поглощающего в отмеченной области [6].

Используя описанный в теоретической части подход и приведенный на рис. 2 узкополосный СЛ одноактивированного ксерогеля (кривая 1), несложно установить, что его оптические центры характеризуются гексагональной структурой, симметрия которой, вероятнее всего, C_{3h} либо D_{3h} . Трансформация этого спектра в кривую 4 при превращении ксерогеля в стекло свидетельствует о появлении заметного ромбического (C_{2v}) искажения. Судя по слабой зависимости СЛ и СВЛ от λ_{exc} и λ_{reg} , доля других типов центров невелика. Интенсивную широкую полосу люминесценции активированного ксерогеля при 380 nm (кривая 2), основываясь на результатах работы [9], можно приписать комплексам ПЗ между лигандами (атомами кислорода и ионами гидроксила) и активатором. Сильное ослабление этой полосы при переходе к стеклу и многократное усиление полосы при 260 nm в спектре возбуждения его узкополосной люминесценции (ср. кривые 5 и 3) свидетельствуют об увеличении эффективности передачи энергии из возбужденного состояния ПЗ на ионы Eu^{3+} . При этом коротковолновой

сдвиг (примерно на 1500 cm^{-1}) положения абсорбционной полосы ПЗ в стекле указывает на уменьшение поляризации кислорода европием [4]. Очевидно, в таком случае скорость излучения из возбужденного состояния ПЗ начинает уступать скорости возврата электрона на лиганд из основного состояния редкоземельного иона, что и обуславливает более эффективное возбуждение последнего. Квантовый выход такой внутрицентральной сенсбилизации люминесценции можно определить путем сравнения интенсивностей в спектрах поглощения и возбуждения узкополосной люминесценции по формуле

$$\eta = (k_{ff}dn_{ct}/d\lambda)/(k_{ct}dn_{ff}/d\lambda), \quad (5)$$

где индексы ff и ct указывают, что значения определяемых параметров берутся при λ , соответствующих $f-f$ -переходам либо полосе ПЗ. Используя кривую 5 и спектр, полученный вычитанием из спектра, описываемого кривой 1 на рис. 1, экстраполированного спектра светорассеяния, находим, что значение искомого параметра находится в пределах 4–8%.

Анализ рис. 3 показывает, что в соактивированном стекле, учитывая увеличение относительной интенсивности и расщепления "сверхчувствительного" перехода ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ (кривая 1), имеет место усиление искажения оптических центров европия и, кроме того, дополнительно появляется новый тип центров (кривая 2), эффективно возбуждаемых в широкой полосе при 320 nm (кривая 4). При этом значительное усиление электродипольных переходов ионов Eu^{3+} в дополнительных центрах с повышением T в диапазоне 77–298 K свидетельствует о достаточно большом вкладе динамической части потенциала локального поля в их вероятности и как следствие о высокой симметрии таких центров. Исходя из числа наиболее интенсивных линий и большей разрешенности перехода ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ по сравнению с электродипольным переходом ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, можно полагать, что этот новый тип центров характеризуется кубической симметрией. Как известно [3, 4], в случае кубического поля уровень 7F_2 расщеплен на два подуровня, один из которых трижды вырожден, а второй — дважды. При этом для координационного числа $N_c = 6$ нижним подуровнем является триплет, которому соответствуют компоненты $B_2(|2^- \rangle)$ и $E(|\pm 1 \rangle)$, а для $N_c = 8$ — дублет с компонентами $A_1(|0 \rangle)$ и $B_1(|2^+ \rangle)$. С учетом нечетных параметров B_{T_p} нетрудно вычислить по формуле (4), что при небольшом искажении кубической структуры ($O \rightarrow C_4, C_{4v}$) в переходе ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ будут наблюдаться две компоненты с соотношением интенсивностей 3:2 соответственно в состоянии $|0 \rangle$ и $|\pm 1 \rangle$.

Изложенная ситуация для перехода ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ в кубическом поле при обоих значениях N_c поясняется на рис. 5, где цифрами рядом со стрелками указаны относительные интенсивности переходов. Видно, что при $N_c = 6$ интенсивнее (в 1.5 раза) будет длинноволновая полоса, а при $N_c = 8$ более интенсивной (также в 1.5 раза) будет коротковолновая полоса. Сравнение площадей под экспериментально наблюдаемыми компонентами этого

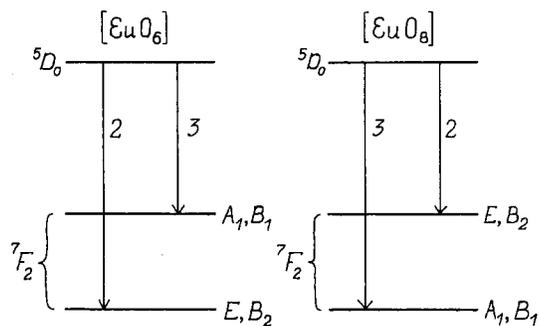


Рис. 5. Вычисленное распределение интенсивностей компонент перехода ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ ионов Eu^{3+} в поле кубической симметрии для шестилигандного и восьмилигандного окружения.

перехода (область 600–640 nm) для соактивированного стекла при $\lambda_{exc} = 320$ nm (кривая 2 на рис. 3) с интенсивностями переходов на рис. 5 показывает, что экспериментальные данные соответствуют случаю, когда N_c ионов Eu^{3+} равно 8. Однако, если учесть неоднородное уширение и тот факт, что в эксперименте пиковая интенсивность длинноволновой компоненты приблизительно в 1.4 раза выше, нельзя исключить и существование центров с $N_c = 6$.

Для однозначного выбора в пользу одного из N_c воспользуемся результатами работы [10], в которой показано, что при шестилигандном окружении ионов Eu^{3+} с симметрией O_h имеет место расщепление полосы ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ на две группы компонент, обусловленные близкими по энергии штарковскими подуровнями A_{1g} , T_{1g} , E_g (первая) и подуровнем T_{2g} (вторая). При восьмилигандном окружении с той же симметрией происходит расщепление на три группы, обусловленные подуровнями T_{2g} и E_g (первая), T_{1g} (вторая), A_{1g} (третья). Уже исходя из этого признака, предпочтение следует отдать оптическим центрам с $N_c = 8$, так как в СЛ соактивированного стекла для этой полосы наблюдаются три составляющих при $\lambda \sim 680, 699$ и 714 nm (кривая 2 на рис. 3). Однако поскольку коротковолновая компонента может относиться к переходу ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$, были рассчитаны величины общего расщепления уровня 7F_4 для $N_c = 6$ и 8. При этом промежуточный расчет параметров четвертого и шестого порядка дал следующие величины (cm^{-1}):

$$A_{40} = 512, A_{60} = 31, B_{40} = 4096, B_{60} = 496 \text{ для } N_c = 6,$$

$$A_{40} = -512, A_{60} = 82, B_{40} = -4096, B_{60} = 1312 \text{ для } N_c = 8.$$

Заметим, что значения параметра A_{40} были получены из экспериментальных данных по расщеплению уровня 7F_2 , а затем с использованием кластерной модели рассчитывались значения параметра A_{60} [3, 10].

В итоге было получено, что общее расщепление для $N_c = 6$ составляет 700 cm^{-1} , а для $N_c = 8$ — 780 cm^{-1} . Тогда как величина расщепления между центрами длинноволновой и средней составляющими равна 300 cm^{-1} , а между длинноволновой и коротковолновой $\geq 700 \text{ cm}^{-1}$.

Поскольку первое значение в несколько раз меньше теоретически ожидаемого, можно утверждать, что коротковолновая составляющая действительно принадлежит полюсе ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$, и следовательно, имеет место $N_c = 8$.

Интенсивная широкая полоса с максимумом при 320 nm в СВЛ рассмотренных кубических центров ионов Eu^{3+} (кривая 4 на рис. 3), судя по СЛ термообработанных в водороде стекол, не может быть связана с передачей возбуждений от ионов Ce^{3+} . Действительно, для таких стекол узкополосная люминесценция с максимумом при 590 nm вообще отсутствует, а наблюдается лишь люминесценция $\text{Ce}(\text{III})$ [1, 6] для соактивированного стекла (кривая 2 на рис. 4) либо люминесценция ионов Eu^{3+} с максимумом при 615 nm и широкополосная люминесценция $\text{Eu}(\text{II})$ [8] для одноактивированного стекла (кривая 1 на рис. 4). Очевидно, что данный СВЛ объясняется, так же как и для Ce-Sm -содержащего стекла [11], образованием сложных центров, в которых ионы Ce^{4+} и соактиватора соединены мостиковым кислородом, а передача возбуждений последним осуществляется от метастабильных фотовосстановительных ионов $(\text{Ce}^{4+})^-$. Как известно [12], ионный радиус четырехзарядного церия составляет $\sim 0.8 \text{ \AA}$ и, в соответствии с геометрическим критерием [13], такие ионы могут образовывать церий-содержащие полиэдры с $N_c = 7$ и, возможно, 6. В последнем случае, согласно следствию [14] из правила электростатической валентности Полинга, они могут выполнять роль буферных элементов, способствующих выходу в кремний-кислородный каркас более высокоординированных ионов лантаноидов и, тем самым, образованию таких сложных центров. Поскольку минимальная доля входящих в эти центры ионов Eu^{3+} не может быть меньше произведения квантового выхода сенсибилизации их люминесценции ионами $(\text{Ce}^{4+})^-$ на $C_{\text{CeCl}_3}/C_{\text{EuCl}_3}$, попытаемся оценить ее используя формулу (5) и кривые 3 и 4 на рис. 1 и 3 соответственно. Для этого в указанной формуле параметры с индексами "ff" следует взять при $\lambda = 530$ nm, а с индексами "ct" — при $390 \text{ nm} > \lambda > 320$ nm. Несложный расчет показывает, что при $2C_{\text{CeCl}_3} = C_{\text{EuCl}_3} = 1 \text{ mass \%}$ искомая величина составляет $\sim 3 \%$.

В заключение следует отметить, что сделанный в работе [1] вывод об образовании сложных $\text{Ce}^{4+}\text{-Ln}^{3+}$ -центров на стадии зарастания пор не является вполне адекватным. В действительности подобные структурные образования существуют и в термообработанных ксерогелях, о чем свидетельствует появление сходства между узкополосными СЛ охлажденных до 77 K стекла и ксерогеля при $\lambda_{exc} = 320$ nm (кривые 2 и 5 на рис. 3). Можно полагать, что их спектроскопическому проявлению в этой промежуточной матрице при $T = 298$ K мешает отсутствие указанной сенсибилизации из-за больших межатомных расстояний. Сокращение последних, которое происходит как при снижении T , так и при превращении ксерогеля в стекло, делает такую сенсибилизацию возможной и позволяет уверенно регистрировать эти центры.

Таким образом, в кварцевые гель-стекла, легированные методом пропитки и спеченные на воздухе, европий входит преимущественно в виде ромбически искаженных оксокомплексов Eu(III) . Их структура практически не зависит от концентрации вводимой соли европия при изменении последней в интервале 0.3–3 mass %. При соактивации Eu -содержащих стекол церием дополнительно формируются сложные Ce^{4+} – Eu^{3+} -центры, в которых Eu(III) характеризуется преимущественно кубической симметрией с координационным числом катиона 8 и эффективной сенсбилизацией люминесценции фотовосстановленными метастабильными ионами $(\text{Ce}^{4+})^-$. Присутствие в соактивированном стекле ионов Ce^{3+} и не входящих в сложные центры ионов Ce^{4+} усиливает степень искажения Eu(III) , однако к радикальному изменению их структуры и сенсбилизации люминесценции не приводит. Как в одноактивированных, так и в соактивированных стеклах имеет место достаточно эффективное возбуждение люминесценции простых Eu -центров через полосу переноса заряда с лигандов на ионы Eu^{3+} .

Работа поддержана Белорусским республиканским фондом фундаментальных исследований (грант № Ф 97-116).

Список литературы

- [1] Г.Е. Малашкевич, Е.Н. Подденежный, И.М. Мельниченко, А.В. Семченко. ФТТ **40**, 3, 458 (1998).
- [2] G.E. Malashkevich, E.N. Poddenezhny, I.M. Melnichenko, V.E. Gaishun. Proc. XVII Int. Congress Glass. Beijing, China (1995). V. 4. P. 320.
- [3] А.Г. Маханек, В.С. Корольков. Аналитические методы в квантово-механической теории возмущений. Наука и техника, Минск (1982).
- [4] М.И. Гайдук, В.Ф. Золин, Л.С. Гайгерова. Спектры люминесценции европия. Наука, М. (1974). 195 с.
- [5] K.W.N. Stevens. Proc. Phys. Soc. **65A**, 209 (1952).
- [6] G.E. Malashkevich, E.N. Poddenezhny, I.M. Melnichenko, A.A. Voiko. J. Non-Cryst. Sol. **188**, 107 (1995).
- [7] С. Паркер. Фотолюминесценция растворов. Мир, М. (1992). С. 232.
- [8] В.И. Арбузов, В.А. Бонч-Бруевич, Е.И. Галант, М.Н. Толстой. ФХС **8**, 2, 216 (1982).
- [9] J. Haas, G. Stein, M.J. Tomkiewicz. Phys. Chem. **74**, 2258 (1970).
- [10] В.С. Корольков, А.Г. Маханек, ЖПС **48**, 975 (1988).
- [11] В.И. Арбузов, М.Н. Толстой, М.А. Элертс, Я.С. Трокшс. ФХС **13**, 4, 581 (1987).
- [12] Химия и периодическая таблица / Под ред. К. Сайто. Мир, М. (1982). С. 179.
- [13] Б.К. Вайнштейн, В.М. Фридкин, В.Л. Инденбом. Современная кристаллография. Наука, М. (1979). Т. 2. 354 с.
- [14] Л.Е. Агеева, В.И. Арбузов, Е.И. Галант и др. ФХС **13**, 3, 409 (1987).