

Кинетика и квантовый выход фотолюминесценции EuFOD_3 , введенного в нанопористое стекло с помощью сверхкритического CO_2

В.Н.Баграташвили, В.И.Герасимова, В.М.Гордиенко, С.И.Цыпина, Е.А.Чутко

Исследована кинетика фотолюминесценции металлоорганического соединения EuFOD_3 , введенного в нанопористое стекло Усуг методом сверхкритической флюидной импрегнации. Характерное время люминесценции, возбуждаемой излучением эксимерного XeCl -лазера, для молекул EuFOD_3 в порах составило 40 мкс, что значительно меньше, чем для молекул в растворах (150–890 мкс). Оценка квантового выхода люминесценции EuFOD_3 дала $\sim 4 \times 10^{-4}$.

Ключевые слова: нанопористое стекло, кинетика люминесценции, бета-дикетонат европия.

1. Введение

Благодаря эффективной и длительной люминесценции, а также хорошей растворимости соединения бета-дикетонатов европия широко используются в научных исследованиях (в качестве люминесцентных меток в биологии и биомедицине) и прикладных задачах (изготовление светодиодов, дозиметров УФ излучения, антиотражающих покрытий) [1, 2]. Одним из таких соединений является EuFOD_3 (FOD – 6,6,7,7,8,8,8-гептофтор-2,2-диметил-3,5-октандионат). С помощью метода сверхкритической флюидной импрегнации EuFOD_3 может быть введен внутрь нанопористого стекла и полимеров [3]. Оптически прозрачные материалы, импрегнированные редкоземельными металлами, перспективны для создания интегрированных оптических элементов и трехмерной памяти [4, 5]. Использование подобных материалов в прикладных задачах зависит от таких их характеристик, как спектры поглощения и люминесценции материала, лучевая стойкость, кинетика и квантовый выход люминесценции.

Люминесценция растворов бета-дикетонатов европия исследовалась во многих работах. В частности, кинетика люминесценции EuFOD_3 в различных растворителях изучалась в работе [6]. Однако люминесцентные свойства молекул, помещенных в пористые прозрачные материалы, изменяются под влиянием взаимодействия молекулы с поверхностью поры [7, 8]. Так, в некоторых спектрах люминесценции бета-дикетонатов европия в силикагеле наблюдалось изменение интенсивности ком-

понент и появление двухэкспоненциальной кинетики люминесценции [7].

В настоящей работе мы рассматриваем кинетику люминесценции молекул EuFOD_3 , введенных в пористое стекло с помощью сверхкритического CO_2 . Сверхкритический CO_2 – это углекислый газ при температуре и давлении, превышающих критические значения ($T_{\text{cr}} = 31^\circ\text{C}$, $p_{\text{cr}} = 73.8$ атм). В таком агрегатном состоянии он представляет собой нечто среднее между жидкостью и газом: может сжиматься как газ и в то же время способен растворять твердые вещества. В результате насыщения пористого стекла молекулами EuFOD_3 с помощью сверхкритического CO_2 мы получаем образец, свободный от посторонних примесей (остатков растворителя). Поэтому наблюдаемая в эксперименте кинетика люминесценции исследуемого образца и ее отличие от кинетики люминесценции молекул исходного вещества определяются только взаимодействием молекул со стенками пор.

Схема энергетических уровней молекулы EuFOD_3 , типичная для координационных соединений европия, приведена на рис.1 [1]. Положение уровня S_1 определялось по положению максимума полосы поглощения EuFOD_3 (рис.2) в пористом стекле [3], а энергия уровня T_1 оценивалась как $22000 - 23000 \text{ см}^{-1}$ [9]. Для молекулы EuFOD_3 характерен также уровень переноса заряда с лиганда на металл. Полоса поглощения, соответствующая этому уровню, обладает малой интенсивностью и неразличима в спектре. Из-за этого существуют расхождения в определении положения данного уровня, и по данным различных исследований его энергия составляет от 21300 см^{-1} [9] до 27778 см^{-1} [10]. Лиганд поглощает УФ излучение и переходит в первое возбужденное синглетное состояние (переход $S_0 \rightarrow S_1$), из которого благодаря интеркомбинационной конверсии переходит в триплетное состояние (переход $S_1 \rightarrow T_1$). Далее происходят перенос энергии на возбужденный уровень 5D_1 иона европия, колебательная релаксация с этого уровня на уровень 5D_0 и последующая люминесценция в красной области спектра (переходы $^5D_0 \rightarrow ^7F_j$, где $j = 0 - 6$). Кроме переходов, приводящих к люминесценции Eu^{3+} , с относительно большой вероятностью происходят безызлучательная релаксация уровней T_1 и 5D_0 , а также обратная

В.Н.Баграташвили, С.И.Цыпина, Е.А.Чутко. Отделение перспективных лазерных технологий Института проблем лазерных и информационных технологий РАН, Россия, Московская обл., 142190 Троицк, ул. Пионерская, 2; e-mail: chutko@mail.ru

В.И.Герасимова. НИИ ядерной физики им. Д.В.Скобельцына МГУ им. М.В.Ломоносова, Россия, 119992 Москва, Воробьевы горы

В.М.Гордиенко. Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, физический факультет и Международный учебно-научный лазерный центр МГУ им. М.В.Ломоносова, Россия, 119992 Москва, Воробьевы горы

Поступила в редакцию 21 августа 2007 г., после доработки – 30 ноября 2007 г.

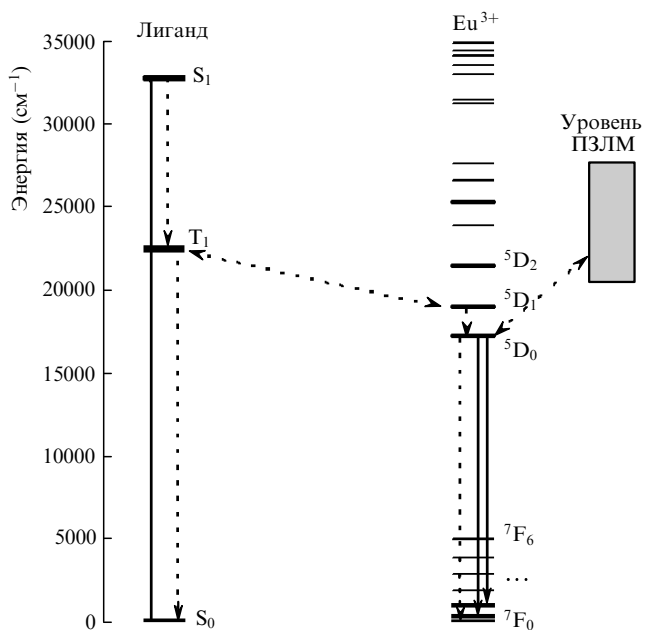


Рис.1. Схема энергетических уровней молекулы EuFOD₃ (ПЗЛМ – перенос заряда с лиганда на металл).

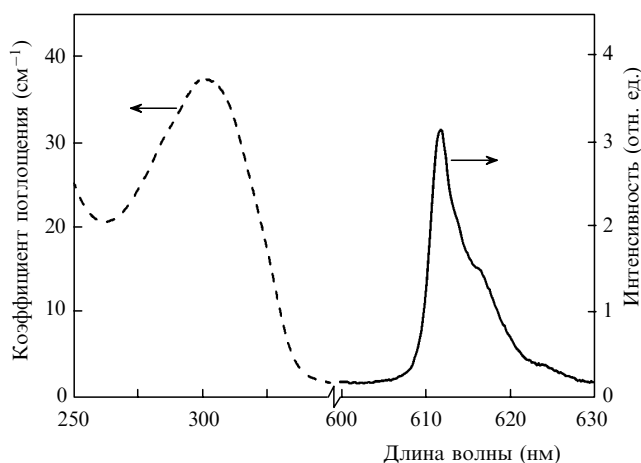


Рис.2. Спектры поглощения и фотолюминесценции нанопористого стекла Vycor, импрегнированного EuFOD₃ (концентрация $2.3 \times 10^{17} \text{ см}^{-3}$) с помощью сверхкритического CO₂. Люминесценция возбуждалась излучением дейтериевой лампы ЛД(Д)-400 на длине волны 300 нм.

передача энергии от Eu³⁺ лиганду [1]. На рис. 2 представлен также спектр возбуждаемой излучением ХеСl-лазера фотолюминесценции EuFOD₃, введенного в пористое стекло Vycor (переход $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ ионов Eu³⁺).

2. Экспериментальная установка

Для измерения кинетики и оценки квантового выхода люминесценции EuFOD₃, введенного в пористое стекло, использовалась экспериментальная установка, схема которой представлена на рис.3,а. Излучение эксимерного ХеСl-лазера с длиной волны 308 нм (32468 см^{-1}), энергией импульса 1 мДж и длительностью 50 нс фокусировалось линзой Л с фокусным расстоянием 6 см, так что площадь лазерного пятна на входной поверхности мишени М из пористого стекла составляла 0.03 см², что соответствовало плотности энергии лазерного излучения

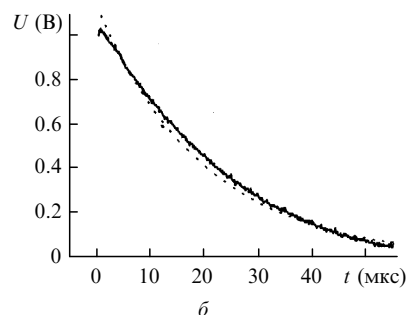
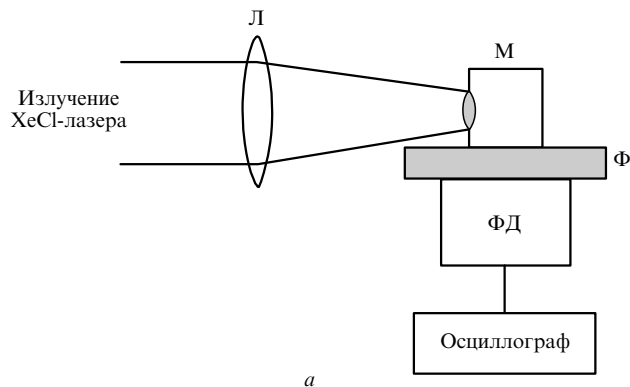


Рис.3. Схема экспериментальной установки для измерения кинетики фотолюминесценции EuFOD₃, импрегнированного в пористое стекло Vycor (а), а также сигнал с фотодиода, полученный при регистрации УФ излучения в чистом пористом стекле (сплошная кривая), и аппроксимация этого сигнала функцией $y = y_0 \exp(-t/20 \text{ мкс})$ (штриховая кривая) (б):

Л – линза; М – мишень; Ф – светофильтр; ФД – фотодиод.

$3 \times 10^{-5} \text{ Дж/см}^2$. Люминесценция регистрировалась перпендикулярно направлению лазерного излучения с помощью фотодиода ФД-24К. Между боковой поверхностью мишени и фотодиодом помещался светофильтр Ф (КС11) толщиной 5 мм, блокирующий рассеянное этой мишенью УФ излучение. Сигнал с фотодиода подавался на осциллограф Tektronix TDS-1012.

Предварительно мы определили аппаратную функцию фотодиода, измерив с его помощью интенсивность рассеянного лазерного излучения в чистом пористом стекле. Полученный сигнал с фотодиода аппроксимируется экспоненциальной функцией $y = y_0 \exp(-t/\tau)$ с характерным временем $\tau = 20 \text{ мкс}$ (рис.3,б). Поскольку длительность лазерного импульса составляет 50 нс, полученный сигнал есть аппаратная функция фотодиода.

В экспериментах использовались пластинки толщиной 1.5 мм из пористого стекла Porous Vycor (Bioanalytical Systems Inc., США) со средним размером пор 4 нм. Поликристаллический порошок EuFOD₃ (Aldrich Chemical Comp., США) вводился в нанопористое стекло Vycor при температуре 60 °С и давлении 140 атм. Подробно методика импрегнации описана в работе [11]. Концентрация EuFOD₃ в сверхкритическом CO₂ составляла $3 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$, допирование проводилось в течение часа. Как было показано в [3], при данной концентрации EuFOD₃ в сверхкритическом CO₂ концентрация молекул в пористом стекле составляет $2.4 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$. При такой концентрации коэффициент поглощения излучения с длиной волны 308 нм равен $\sim 300 \text{ см}^{-1}$. Таким образом, лазерное излучение проникает только в тонкий приповерхностный слой толщиной $\sim 30 \text{ мкм}$ импрегнированного образца. При этом в ходе экспериментов визуально наблюдалось

красное свечение приповерхностного слоя мишени, соответствующее люминесценции ионов европия.

Экспериментальная установка для регистрации спектров оптического поглощения и фотолюминесценции подробно описана в работе [3].

3. Результаты эксперимента

3.1. Кинетика фотолюминесценции

Сигнал фотолюминесценции EuFOD₃ в пористом стекле представлен на рис.4. Видно, что он достигает максимума в течение ~30 мкс после лазерного импульса и затем медленно спадает. Время изменения сигнала сопоставимо с характерным временем аппаратной функции фотодиода, которая оказывает существенное влияние на вид экспериментальной зависимости. Предположим, что истинная кинетика фотолюминесценции EuFOD₃ в пористом стекле описывается экспоненциальной функцией $x = x_0 \exp(-t/t_{lum})$ с характерным временем фотолюминесценции t_{lum} . Тогда выражение для наблюдаемого сигнала с фотодиода может быть представлено в виде

$$y(t) = \int_0^t x_0 \exp(-t'/t_{lum}) y_0 \exp[-(t-t')/\tau] dt' \\ = \text{const} \cdot [\exp(-t/t_{lum}) - \exp(-t/\tau)]. \quad (1)$$

Аппроксимируя полученную экспериментальную зависимость формулой (1), получаем $t_{lum} = 40 \pm 0.3$ мкс. Из рис.4 видно, что аппроксимирующая зависимость хорошо совпадает с экспериментальной.

3.2. Квантовый выход фотолюминесценции

Сигнал фотолюминесценции и энергия лазерного импульса позволяют оценить квантовый выход люминесценции. Для этого была проведена калибровка фотодиода ФД-24К по излучению лазера на красителе на длине волны 616 нм с помощью измерителя мощности ИЛД 2М. Согласно результатам калибровки фотодиода и с учетом его приемного телесного угла регистрируемая фотодиодом энергия люминесценции (в мкДж)

$$E_{lum} = 0.5 \text{ мкДж/В} \frac{W}{20 \text{ мкс}}, \quad (2)$$

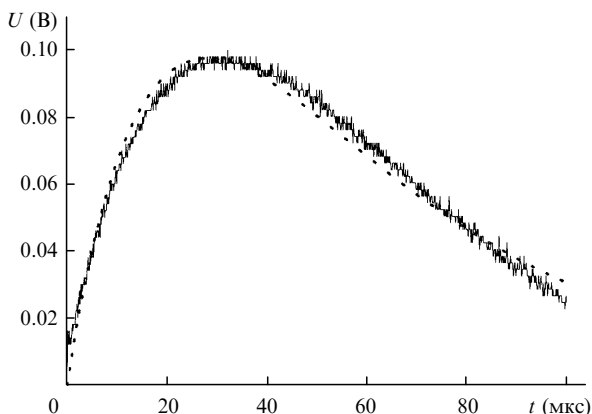


Рис.4. Сигнал с фотодиода ФД-24К, полученный при регистрации возбуждаемой УФ лазерным излучением люминесценции EuFOD₃, импрегнированного в пористое стекло (сплошная кривая), и аппроксимация этого сигнала функцией $y = 0.4[\exp(-t/40 \text{ мкс}) - \exp(-t/20 \text{ мкс})]$ (штриховая кривая).

где $W = \int_0^\infty y(t) dt \approx 7 \text{ В} \cdot \text{мкс}$ — интегральный сигнал люминесценции, регистрируемой фотодиодом. Следовательно, $E_{lum} = 0.2 \text{ мкДж}$, что при энергии кванта люминесценции молекулы EuFOD₃, равной 2 эВ, соответствует излучению $N_{lum} \approx 7 \times 10^{11}$ квантов люминесценции.

Как было сказано выше, в ходе экспериментов использовались лазерные импульсы с энергией 1 мДж, что при энергии кванта, равной 4 эВ, соответствует $N \approx 1.6 \times 10^{15}$ квантам лазерного излучения. Следовательно, квантовый выход люминесценции $k = N_{lum}/N$ молекул EuFOD₃ составляет $\sim 4 \times 10^{-4}$.

4. Обсуждение результатов

Наблюдаемый в эксперименте экспоненциальный вид импульса люминесценции EuFOD₃ в пористом стекле аналогичен зарегистрированному ранее виду импульса люминесценции порошкообразного, а также растворенного в разного рода растворителях EuFOD₃. Однако характерное время ($t_{lum} = 40 \text{ мкс}$) люминесценции EuFOD₃, введенного в пористое стекло, оказалось существенно меньше, чем в растворах или в порошке. Время убывания сигнала до уровня 1/e, полученное в разных работах, варьируется от 0.15 до 0.89 мс в зависимости от растворителя и составляет 0.62 мс для сухого вещества при возбуждении люминесценции на длине волны 337 нм (29674 см^{-1}) [6].

Рассмотрим возможные причины быстрого затухания сигнала люминесценции. Увеличение скорости убывания сигнала обычно связывают с увеличением вклада безызлучательной релаксации уровня ⁵D₀ [1]. Для EuFOD₃ характерны следующие каналы безызлучательной релаксации этого уровня [6, 9]:

- передача энергии на колебательные уровни групп ОН, расположенных вблизи иона Eu³⁺;
- безызлучательная релаксация с переносом заряда с лиганда на металл;
- обратный перенос энергии на триплетный уровень лиганда.

Мы полагаем, что для молекул EuFOD₃, введенных в пористое стекло, возможно увеличение числа групп ОН вблизи иона европия за счет взаимодействия молекулы со стенками поры, которые при нахождении стекла Vucor в воздушной атмосфере «покрыты» монослоем групп ОН [12].

Скорости безызлучательной релаксации с переносом заряда с лиганда на металл, а также обратного переноса энергии возбуждения на триплетный уровень лиганда зависят от температуры. Оценим повышение температуры пористого стекла вследствие нагрева лазерным излучением по формуле

$$\Delta T = \frac{E}{cm} = \frac{10^{-3} \text{ Дж}}{0.75 \text{ Дж} \cdot \text{г}^{-1} \cdot \text{К}^{-1} (1.35 \times 10^{-4} \text{ г})} \approx 10 \text{ К}, \quad (3)$$

где E — поглощенная энергия лазерного импульса; $c = 0.18 \text{ кал} \cdot \text{г}^{-1} \cdot \text{К}^{-1} = 0.75 \text{ Дж} \cdot \text{г}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$ — теплоемкость пористого стекла [12]; $m = S\Delta l\rho$ — масса пористого стекла, поглощающего лазерное излучение; $S = 0.03 \text{ см}^2$ — площадь лазерного пятна; $\Delta l = 3 \times 10^{-3} \text{ см}$ — толщина приповерхностного слоя, в котором происходит поглощение лазерного импульса; $\rho = 1.5 \text{ г/см}^3$ — плотность пористого стекла [12]. Согласно данным работы [9] повышение температуры на 10 К приводит к уменьшению характерного времени люминесценции на 20 мкс, т.е. «температурное

тушение» не может объяснить столь быстрого затухания сигнала люминесценции EuFOD₃ в пористом стекле. Однако нельзя исключать и того, что при нахождении молекулы в поре уровень переноса заряда и триплетный уровень лиганда смещаются так, что безызлучательная релаксация протекает более эффективно.

5. Выводы

В ходе проведенных исследований были измерены кинетика и квантовый выход люминесценции молекул EuFOD₃, введенных в пористое стекло. Полученное характерное время люминесценции ($t_{lum} = 40$ мкс) оказалось значительно меньше, чем время люминесценции EuFOD₃ в растворах и в сухом веществе. Мы полагаем, что это вызвано увеличением числа групп OH вблизи иона европия при взаимодействии молекулы EuFOD₃ со стенками поры.

Авторы благодарят за поддержку РФФИ (гранты № 04-02-16440 и 06-02-16473).

1. De Sa G.F., Malta O.L., de Mello Donega C., Simas A.M., Longo R.L., Santa-Cruz P.A., da Silva E.F. Jr. *Coord. Chem. Rev.*, **196**, 165 (2000).
2. Ci Y.X., Yang X.D., Chang W.B. *J. Immunol. Methods*, **170**, 233 (1995).
3. Герасимова В.И., Заворотный Ю.С., Рыбалтовский А.О., Тараева А.Ю., Цыпина С.И., Баграташвили В.Н. *Оптика и спектроскопия*, **98**, 616 (2005).
4. Miura K., Qiu J., Fujiwara S., Sakaguchi S., Hirao K. *Appl. Phys. Lett.*, **80**, 2263 (2002).
5. Chutko E.A., Tsypina S.I., Sviridova A.A., Bagratashvili V.N. *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.*, **5399**, 115 (2004).
6. Villata L.S., Wolcan E., Feliz M.R., Capparelli A.L. *J. Photochem. Photobiol. A*, **115** 185 (1998).
7. Strek W., Sokolnicki J., Legendziewich J., Maruszewski K., Reinfeld R., Pavich T. *Opt. Mater.*, **13**, 41 (1999).
8. Meneses-Nava M.A., Barbosa-Garcia O., Diaz-Torres L.A., Chaves-Cerda S., King T.A. *Opt. Mater.*, **13**, 327 (1999).
9. Villata L.S., Wolcan E., Feliz M.R., Capparelli A.L. *J. Phys. Chem.*, **103**, 5661 (1999).
10. Герасимова В.И., Заворотный Ю.С., Рыбалтовский А.О., Леменовский Д.А., Тимофеева В.А. *Квантовая электроника*, **36**, 791 (2006).
11. Баграташвили В.Н., Заворотный Ю.С., Попов В.К., Рыбалтовский А.О., Цыпина С.И., Чернов П.В. *Перспективные материалы*, № 1, 35 (2002).
12. Elmer T.H., in *Engineered Materials Handbook. Vol. 4. Ceramic and glasses* (Detroit: ASM Int., 1991, p. 427); <http://www.corning.com/lightingmaterials/images/porous.pdf>.