

02; 05.2; 07

© 1991

ВЛИЯНИЕ ХРОМА НА ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЮ ЕВРОПИЯ  
В ОРТОБОРАТАХ ИТТРИЯ И ИНДИЯВ.П. Д о ц е н к о, З.Н. Г е р а с и м о в и ч,  
Б.П. П а р а д о в с к и й, И.В. Б е р е з о в с к а я,  
С.В. Е р м а к о в а

Люминесцентные материалы на основе активированных европием ортоборатов используются в газоразрядных индикаторных панелях и различных электроннолучевых трубках (ЭЛТ). Несомненный практический интерес представляют также ортобораты элементов III группы, активированные хромом ( $G^{3+}$ ). Спектрально-люминесцентные свойства последних описаны в [1, 2]. Изучение двукратноактивированных систем показало, что зависимости энергетического выхода  $\eta$  катодолюминесценции твердых растворов  $M_{0.98-x}Eu_{0.02}Cr_xBO_3$ , где  $M = Y, In$ , от содержания хрома существенно отличаются. Так введение хрома в количествах  $x = 10^{-4}$  мол. дол. приводит к уменьшению  $\eta$  свечения  $YBO_3:Eu^{3+}$  почти в 2 раза, тогда как для  $InBO_3:Eu^{3+}, G^{3+}$  процесс тушения люминесценции выражен значительно слабее, а в области содержания соактиватора  $10^{-5}-10^{-4}$  мол. дол. даже наблюдается повышение энергетического выхода катодолюминесценции на 3-12%. Цель настоящей работы заключалась в выяснении причин этого различия.

На рис. 1 представлены спектрально-люминесцентные характеристики активированных хромом ортоборатов иттрия и индия, полученные на спектрометрах СДЛ-1 и  $LAMBDA 9$ . В спектрах возбуждения люминесценции и диффузного отражения наблюдаются две широкие полосы, обусловленные переходами с основного  $^4A_2$  на  $^4T_1$  и  $^4T_2$  уровни в ионе хрома. В соответствии с диаграммой Танабе-Сугано для ионов  $3d$ -конфигурации положение максимума для перехода  $^4A_2 \rightarrow ^4T_2$  соответствует значению параметра кристаллического поля  $10 Dq$ . Ионы хрома в  $InBO_3$  занимают положения с малой силой кристаллического поля  $Dq = 1530 \text{ см}^{-1}$ , что обуславливает широкополосную люминесценцию в области 700-1100 нм. Люминесценция  $G^{3+}$  в ортоборате иттрия в интервале  $T=80-300 \text{ K}$  нами не обнаружена, однако волновое число максимума полосы люминесценции может быть оценено на основании спектров диффузного отражения с помощью соотношения, предложенного Стреком [3].

$$\nu_{max} = 11000 \text{ см}^{-1} + 0.35 \cdot (10 Dq - 11000 \text{ см}^{-1}). \quad (1)$$

Такая оценка дает  $\lambda_{max} \sim 900 \text{ нм}$ .

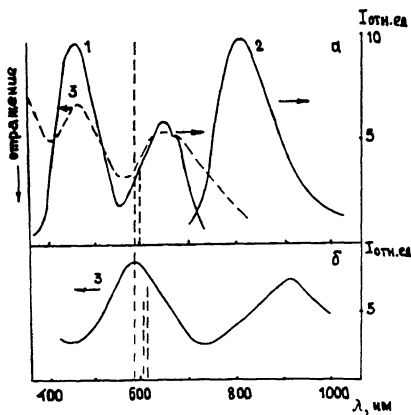


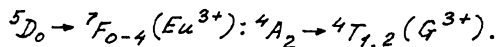
Рис. 1. Спектры возбуждения (1), люминесценции (2) и диффузного отражения (3)  $JnBO_3 : Gr^{3+}$  (а),  $YBO_3 : Gr^{3+}$  (б). Вертикальными линиями показано положение максимумов в спектрах люминесценции  $Eu^{3+}$  в соответствующих боратах.

Электродипольные  $d-d$  переходы ионов  $Gr^{3+}$  запрещены по четности. Для ионов  $Gr^{3+}$ , занимающих в  $JnBO_3$  высокосимметричные позиции, должен, по-видимому, преобладать динамический механизм снятия запрета. Тогда температурную зависимость вероятности излучательного перехода можно представить в виде [4]

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_0} \operatorname{cth} \left( \frac{\hbar\omega}{2kT} \right), \quad (2)$$

где  $\hbar\omega$  — энергия колебания, снимающего запрет на переход. Аппроксимация полученной нами в [2] экспериментальной зависимости  $\tau = \tau(T)$  формулой (2) дает величину, равную  $261 \text{ см}^{-1}$ . Выражение (2) хорошо описывает экспериментальные результаты вплоть до 320 К. При более высоких температурах быстрое уменьшение  $\tau$  с ростом  $T$  связано с многофононной безызлучательной релаксацией. В отличие от  $JnBO_3 : Gr^{3+}$  температурное тушение люминесценции  $YBO_3 : Gr^{3+}$  начинается при  $T < 80 \text{ К}$ , что в модели конфигурационных координат можно объяснить меньшим значением энергии активации безызлучательного перехода  $4T_2 \rightsquigarrow 4A_2$  по сравнению с ортоборатом индия.

Из представленных на рис. 1 спектров возбуждения люминесценции и диффузного отражения  $MBO_3 : Eu^{3+}, Gr^{3+}$  ( $M = Y, Jn$ ) видно, что они в различной степени перекрываются со спектрами люминесценции европия, что в свою очередь позволяет ожидать существенного различия в эффективности передачи энергии по следующим схемам:



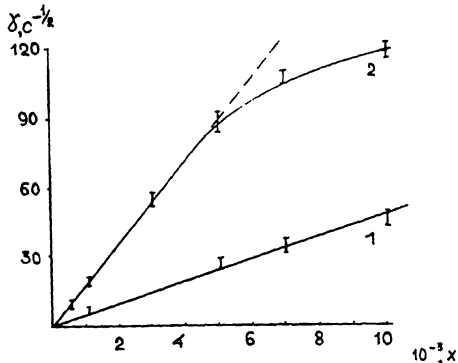


Рис. 2. Зависимость макропараметра тушения люминесценции твердых растворов  $J_{0.98-x}Eu_{0.02}Cr_xBO_3$  (1) и  $Y_{0.98-x}Eu_{0.02}Cr_xBO_3$  (2) от содержания хрома.

Для количественной оценки эффективности взаимодействия, приводящего к передаче энергии, нами изучена кинетика дезактивации основного излучательного состояния  $Eu^{3+}({}^5D_0)$  при возбуждении люминесценции второй гармоникой лазера на алюмоиттриевом гранате с неодимом ( $\lambda_{Bo36} = 532$  нм). Методика анализа осциллограмм затухания была аналогична описанной в [5, 6]. На кривых затухания можно выделить несколько временных участков. Первоначальный экспоненциальный участок определяется взаимодействием ионов европия и хрома на минимально возможном расстоянии  $R_0$ . Для твердых растворов состава  $M_{0.98-x}Eu_{0.02}Cr_xBO_3$  он достаточно четко выражен уже при  $x \sim 5 \cdot 10^{-3}$ , что свидетельствует о сравнительно большом числе парных скоплений при таких содержаниях активатора и соактиватора. Вторая стадия процесса соответствует статическому неупорядоченному тушению, отображающему кинетику затухания люминесценции ионов европия, для которых ионы хрома находятся на расстояниях, превышающих  $R_0$ . Кинетика люминесценции на этой стадии описывается известными выражениями (см., например, [5]):

$$J_t = J_0 \exp(-\gamma t^{3/5}), \quad (3)$$

$$\gamma = 4/3 \cdot \pi \cdot N_A \Gamma(1 - 3/5) \cdot C d \alpha^{3/5}. \quad (4)$$

В этих формулах  $J_t$  - интенсивность люминесценции в момент времени  $t$ ,  $\gamma$  - макропараметр тушения, характеризующий скорость передачи энергии,  $C d \alpha$  - микропараметр элементарного тушающего взаимодействия, зависящий от сил осцилляторов соответствующих переходов и интеграла перекрытия спектра люминесценции донора со спектром поглощения акцептора,  $N_A$  - концентрация ионов акцептора ( $Cr^{3+}$ ),  $\Gamma$  - гамма функция,  $\mathcal{S}$  - мультипольность взаимодействия. Установлено, что взаимодействие  $Eu^{3+} \rightarrow Cr^{3+}$

в обоих случаях является преимущественно диполь-дипольным ( $S = 6$ ), тогда как величины  $\gamma$  и  $Cda$  существенно отличаются. На рис. 2 представлены зависимости  $\gamma$  от содержания хрома в ортоборатах иттрия и индия. Для  $JnBO_3 : Eu^{3+}, G^{3+}$  эта зависимость оказалась линейной, тогда как в случае ортобората иттрия при  $x > 5 \cdot 10^{-3}$  наблюдается отклонение от линейности, что предположительно связано с образованием побочной фазы  $YG(BO_3)_2$ . Полученные из эксперимента значения позволяют из формулы (4) найти величину  $Cda$ . Она оказалась равной  $13 \pm 2 \cdot 10^2$  А<sup>6</sup>/мкс для  $JnBO_3 : Eu^{3+}, G^{3+}$ , что близко к величинам, характерным для переноса энергии между ионами лантаноидов [7] со слабым перекрыванием спектров поглощения и люминесценции. Величина  $Cda$  для  $YBO_3 : Eu^{3+}, G^{3+}$ , определенная на начальном линейном участке зависимости  $\gamma = \gamma(x)$ , является существенно большей -  $230 \pm 40 \cdot 10^2$  А<sup>6</sup>/мкс, что с учетом малого  $R_0$  (3.7-3.8 Å) обуславливает высокую эффективность передачи энергии  $Eu^{3+} \rightarrow G^{3+}$ . Таким образом, резкое снижение энергетического выхода катодолюминесценции  $YBO_3 : Eu^{3+}$  при введении хрома связано с эффективной передачей энергии к соактиватору с последующей диссипацией энергии в канале безызлучательного перехода  ${}^4T_2 \rightsquigarrow {}^4A_2$  в ионе хрома. Вероятность передачи энергии  $Eu^{3+} \rightarrow G^{3+}$  в ортоборате индия меньше и тушение катодолюминесценции проявляется при сравнительно больших концентрациях соактиватора. Причины повышения энергетического выхода катодолюминесценции  $JnBO_3 : Eu^{3+}$  при введении хрома в количестве  $10^{-5}$ - $10^{-4}$  мол. дол. не вполне поняты, так как перекрытие полос излучения хрома и поглощения иона-активатора не имеет места. Однако по аналогии с [8], где отмечено усиление катодолюминесценции  $Y_2O_2S : Eu^{3+}$  в присутствии малых количеств  $Tb^{3+}, Pr^{3+}$ , можно предположить, что введение соактиватора сопровождается подавлением процесса тушения люминесценции, который связывается с эффектом Оже.

В заключение заметим, что испытание материалов на основе  $JnBO_3 : Eu^{3+}, G^{3+}$  в макетах ЭЛТ показало перспективность использования такой двукратноактивированной системы для создания различных приборов отображения информации и, в частности, дисплеев.

### С п и с о к л и т е р а т у р ы

[1] L a i S.T., C h a i B.H., M o r r i s R. // IEEE Ouantum. Electron. 1986. V. OE-22. N 10. P. 1931-1933.

[2] Д о ц е н к о В.П., Е ф р ю ш и н а Н.П., Н а з а р е н к о Н.А. // Опт. и спектр. 1990. Т. 69. № 5. С. 1050-1058.

[3] S t r e k W., D e r e n P., J e z e w s k a - T r z e b i a t o w s k a B. // Mater. Sci. 1986. V. 12. N 1-2. P. 69-74.

- [4] Перлин Ю.Е., Цукерблат Б.С. // Эффекты электронно-колебательного взаимодействия в оптических спектрах примесных парамагнитных ионов. Кишинев: Штиинца, 1974. 368 с.
- [5] Аванесов Б.Г., Басиев Т.Т., Воронько Ю.К., Максимова Г.В., Денкер Б.И., Мызина В.А., Осико В.В., Федоров В.С. // ЖЭТФ. 1983. Т. 84. № 3. С. 1028-1042.
- [6] Доценко В.П., Березовская И.В., Ефрушина Н.П., Ермакова С.В., Жихарева Е.А. // Изв. АН СССР, сер. физ. 1986. Т. 50. № 3. С. 596-598.
- [7] Алексеев Н.Е., Гапонцев В.П., Жаботинский Н.Е., Кравченко В.Б., Рудницкий Ю.П. // Лазерные фосфатные стекла. М.: Наука, 1980. 352 с.
- [8] Yamamoto H., Kano T. // J. Electrochem. Soc. 1978. V. 126. N 2. P. 305-312.

Физико-химический институт  
АН УССР, Одесса

Поступило в Редакцию  
4 января 1991 г.

Письма в ЖТФ, том 17, вып. 8

26 апреля 1991 г.

07; 08

© 1991

## УПРУГООПТИЧЕСКИЕ ПОСТОЯННЫЕ СИЛИКОСИЛЛЕНИТА

П.И. Р о п о т

Кристаллы силикосилленита  $Bi_{12}SiO_{20}$  ( $BSO$ ) являются весьма перспективным материалом для акустооптики и голографии [1]. При разработке конкретных устройств и их оптимизации необходимо знать не только фотоупругие свойства кристаллов, но и спектральные зависимости. Для измерения упругооптических коэффициентов используются различные методики [2], однако они малопригодны для кристаллов  $BSO$ , обладающих оптической гиротропией (вращением плоскости поляризации). В работе [3] измерены фотоупругие постоянные кристалла германата висмута; при этом авторы использовали малые длины акустооптического (АО) взаимодействия и пренебрегали зависимостью эффективности дифракции от оптической активности. В [4] исследовались фотоупругие свойства кристаллов  $BSO$  при действии как статических, так и динамических напряжений с учетом оптической активности: при этом сопоставление данных позволило определить величину и знак фотоупругих постоянных.