

04,08

Сложные тербиевые центры люминесценции в спектральных трансформаторах на основе CaSO_4

© И. Кудрявцева, А. Луцки, Ч. Луцки, А. Маароос, В. Нагирный, С. Пазылбек,
А. Тусупбекова, Е. Васильченко

Институт физики Тартуского университета,
Тарту, Эстония

E-mail: aleksandr.lushchik@ut.ee

(Поступила в Редакцию 29 апреля 2015 г.)

Для набора люминофоров $\text{CaSO}_4:\text{Tb}^{3+}$, содержащих имеющие фундаментальные особенности ионы кальция и тербия, и при синтезе которых по методу твердотельных реакций варьировался состав шихты, концентрация и вид соединений тербия, измерены спектры возбуждения (5–15 eV) синей и зеленой серий тербиевой люминесценции при 9 или 300 К. Комплексный анализ этих данных, а также спектров излучения и кинетики затухания (со стадией разгорания) тербиевых свечений позволил заключить, что основные центры люминесценции в эффективном люминофоре с 4 at% Tb^{3+} содержат по четыре пространственно близких иона Tb^{3+} в кальциевых позициях, а также ионы Na^+ и водородосодержащие радикалы. В таких сложных центрах за счет кооперативных безызлучательных резонансных переходов в соседних тербиевых ионах происходит почти полная концентрация тербиевого свечения в область зеленой серии ($^5D_4 \rightarrow ^7F_J$). Квантовый выход зеленой люминесценции в $\text{CaSO}_4:\text{Tb}^{3+}$ (4 at%) превышает единицу, $QY > 1$ в области прямого возбуждения Tb^{3+} до $5d$ -состояния (~ 5.9 eV) или возбуждении оксианионов около ионов тербия (~ 8.1 eV).

Работа выполнена при поддержке Агентства науки Эстонской республики (институциональный исследовательский грант IUT02-26).

1. Введение

Широкощелевые ($E_g > 5$ eV) бинарные и сложные оксиды металлов, легированные трехвалентными редкоземельными ионами (RE^{3+}), в настоящее время находят широкое применение во многих областях техники и энергетики, давно используются как эффективные спектральные трансформаторы вакуумного ультрафиолетового излучения (ВУФ) в видимое свечение с квантовым выходом $QY > 1$, а также в индивидуальной дозиметрии рентгеновской и гамма радиации. Фосфоры, содержащие две разные примеси RE^{3+} , после фотовозбуждения дают аномально сильную и медленно затухающую фосфоресценцию, которая используется в устройствах ночного и аварийного освещения. Ведутся многочисленные исследования кристаллической и электронной структуры, а также особенностей электронов проводимости, дырок и экситонов, создаваемых при воздействии на эти материалы фотонов, электронов, высокоэнергичных ионов различной массы и т. д. (см., например, [1,2]).

Повышению энергетической эффективности газоразрядных источников света мог бы способствовать процесс фотонного умножения в спектральном трансформаторе ($QY > 1$), реализованный для многих легированных ионных щелочногалогенидных кристаллов (ЩГК) и некоторых оксидов металлов (например, Y_2O_3) [3–5]. Эффект фотонного умножения — люминесцентный вариант размножения электронных возбуждений (ЭВ) — обычно связан с созданием одним ВУФ-фотоном с энергией $h\nu > 2E_g$ двух электронно-дырочных ($e-h$) пар, каждая

из которых при рекомбинации на примесном центре может дать квант люминесценции и обеспечить $QY > 1$ для примесного свечения. Очевидно, что даже если возбуждающий фотон попадает в область прямого поглощения центра люминесценции, эффективность примесной люминесценции все же уменьшается из-за процесса частичной делокализации созданного ЭВ с передачей энергии матрице. Такие процессы делокализации ЭВ изучены во многих широкощелевых материалах (см. обзор [6]). Теоретически показано [7,8], что негативное, с точки зрения эффективности примесной люминесценции, влияние делокализации примесного ЭВ резко уменьшается при наличии у примесного центра локальных колебаний, частота которых существенно превышает верхний предел колебательного спектра матрицы или попадает в область энергетической щели колебательного спектра. Наличие таких локальных колебаний (например, при вхождении в состав сложного центра легких водородосодержащих радикалов) способствует концентрации поглощаемой при облучении энергии на сложном примесном центре люминесценции и, при благоприятных условиях, практически полному преобразованию этой энергии в примесную люминесценцию. Использование в качестве спектральных трансформаторов люминофоров с RE^{3+} -ионами позволило использовать для достижения $QY > 1$ процессы каскадного излучения, а также дробления (расщепления) фотонов в сложных центрах люминесценции [9–12].

В настоящей работе приводятся новые экспериментальные результаты по детальной структуре сложных

тербиевых центров люминесценции в $\text{CaSO}_4 : \text{Tb}^{3+}$ с достаточно большой концентрацией примеси, обеспечивающей доминирование сложных центров, включающих по два, три или четыре иона Tb^{3+} . Для образования устойчивых и нейтральных относительно решетки центров люминесценции при синтезе люминофоров, наряду с соединениями тербия, использовались и одновалентные ионы Na^+ , Rb^+ , NH_4^+ , занимающие кальциевые позиции, а также F^- , OH^- , Cl^- и Br^- в кислородных позициях.

Многочисленные синтезы с варьированием состава шихты, атмосферы, температурного режима и соответственно структуры сложных тербиевых центров позволили получить и изучить наиболее эффективные спектральные трансформаторы $\text{CaSO}_4 : \text{Tb}^{3+}$ для области прямого возбуждения примесных ионов тербия или создания околоримесных возбуждений матрицы (аналога D -возбуждений ртутеподобных центров в ШГК [13]). В настоящей работе спектры возбуждения (эффективности) люминесценции сложных тербиевых центров в ангидрите CaSO_4 были детально изучены в области $h\nu = 4\text{--}15\text{ eV}$ относительно стандартного салицилата натрия, обладающего практически постоянной для широкой области энергии возбуждающих фотонов величиной QY . Полученная информация позволяет оценить перспективы использования люминофоров $\text{CaSO}_4 : \text{Tb}$ в безртутных источниках света в качестве спектральных трансформаторов ВУФ-свечения мономерного или димерного разряда инертных газов в видимое свечение. Особое внимание уделяется спектральной области, охватывающей разряд в мономерном ксеноне (147 nm или 8.44 eV) и димерах ксенона (172 nm, 7.2 eV), криптона (146 nm, 8.5 eV) и аргона (127 nm, 9.76 eV). Настоящая работа является логическим развитием исследований нашей группы, начатых в 2008 г. [14–18].

Экспериментально определенная для CaSO_4 величина энергетической щели при низкой температуре $E_g = 9.8\text{ eV}$ (см., например, [14–18]) совпадает с результатами недавнего теоретического расчета электронной структуры ангидрита [18], согласно которому за нижней s -подзоной ($E_{gs} \sim 9.6\text{ eV}$) следует d -подзона проводимости, начинающаяся при $E_{gd} = 11.2\text{ eV}$. За начало отсчета принят потолок верхней валентной кислородной подзоны с шириной $\sim 1\text{ eV}$, отделенной энергетическим зазором от более широкой и сложной кислородно-серной подзоны. Минимальная энергия фотона для создания p -дырки и s -электрона составляет $\sim 9.8\text{ eV}$, а для создания пары p -дырки и d -электрона проводимости требуются фотоны с $h\nu > 11.2\text{ eV}$. Предполагается, что s -электрон высокоподвижен и может легко рекомбинировать с пространственно удаленной и локализованной на дефекте/примеси дыркой. Внутри зоны проводимости переход электрона из d - в s -подзону при гелиевых температурах затруднен, d -электрон надолго задерживается на дне d -подзоны и участвует в медленной диффузии, зависящей от температуры и возможной локализации электрона на дефекте. Широкая полоса возбуждения многих примесных свечений (Mn^{2+} , Gd^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+})

в области 8–9 eV, где не возбуждается рекомбинационное свечение отмеченных примесных ионов, интерпретировано как возбуждение оксианиона SO_4^{2-} в CaSO_4 [10,11,14]. К сожалению, до сих пор нет строгого теоретического расчета возбужденных (экситонных) состояний оксианиона SO_4^{2-} .

Многие особенности CaSO_4 обусловлены наличием в матрице кальция. Главная особенность этого первого элемента IIА столбца периодической системы — появление $3d$ -энергетических состояний. Около трети природных минералов содержат в качестве кристаллообразующего элемента кальций, который является активным комплексообразователем, особенно при наличии в материале водородосодержащих молекул (см., например, [19,20]). В природных и синтезированных CaSO_4 , легированных RE^{3+} -ионами, образуются сложные примесные центры с возможным водородным компонентом (например, NH_4^+), у которого частота колебаний существенно превышает верхний предел колебательного спектра матрицы. Следует отметить, что основным изотопом кальция с распространенностью 96.97% является Ca^{40} с равным числом нейтронов и протонов, а из четырех изотопов (Ca^{40} , Ca^{42} , Ca^{43} , Ca^{44}) только малораспространенный Ca^{43} (0.15%, содержит 23 нейтрона) имеет ненулевой спин ядра $J = 7/2$.

Tb^{3+} является первым ионом второй семерки RE^{3+} -ионов с восьмью $4f$ -электронами. Спектры излучения и поглощения Tb^{3+} -ионов в жидких и твердых растворах были экспериментально исследованы в спектральной области до 6.2 eV еще Зайделем, который по разности частот в квазилинейчатых спектрах определил основное состояние как 7F_6 [21]. В этом и дальнейших исследованиях (см., например, [10,11,22,23]) было показано, что спектры излучения трехвалентного тербия в CaSO_4 содержат две серии переходов ${}^5D_3 \rightarrow {}^7F_j$ и ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_j$ (синяя и зеленая серии соответственно) с последовательностью величин $J = 6, 5, 4, 3, 2, 1, 0$. Приведенная на рис. 1 энергетическая диаграмма для тербиевого центра люминесценции в CaSO_4 построена на базе данных [10,11,14,17]. На диаграмме указаны и нижайшие примесные возбуждения за счет внутрицентрального электронного перехода $4f^8 \rightarrow 4f^75d^1$ в Tb^{3+} -центре при поглощении фотона $\sim 5.9\text{ eV}$. Обратный излучательный переход $4f^75d^1 \rightarrow 4f^8$ в Tb^{3+} -центре экспериментально не обнаружен. Однако при таком возбуждении и наличии нескольких пространственно близких Tb^{3+} осуществляются безызлучательные резонансные переходы, приводящие к появлению зеленой и синей серий люминесценции. Давно показано [24], что в парных тербиевых центрах синяя люминесценция подавляется за счет кооперативных безызлучательных резонансных переходов ${}^5D_3 \rightarrow {}^5D_4$ и ${}^7F_6 \rightarrow {}^7F_{1,2}$. В работах [15,17] рассмотрены и кооперативные резонансные процессы, когда возбужденный до нижайшего дублетного уровня $4f^75d^1$ ион Tb^{3+} безызлучательно переходит на уровень 5D_3 за счет передачи части своей энергии соседнему тербию с его возбуждением ${}^7F_6 \rightarrow {}^5D_4$ до

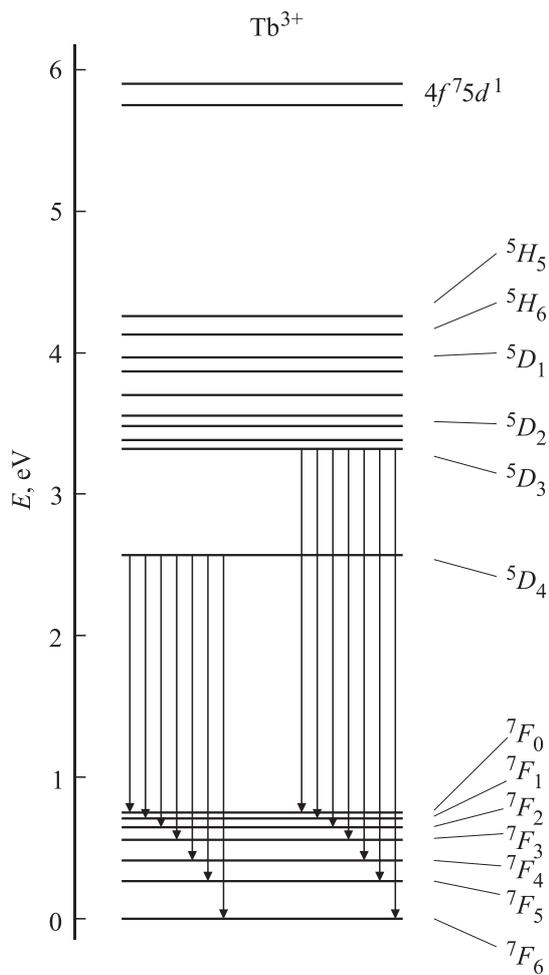


Рис. 1. Энергетическая диаграмма Tb^{3+} -иона в люминофоре CaSO_4 . Стрелками указаны зеленая (${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_j$) и синяя (${}^5D_3 \rightarrow {}^7F_j$) серии внутрицентровых излучательных переходов.

уровня, ответственного за зеленую люминесценцию. При совместном осуществлении обоих типов кооперативных процессов в спектре излучения политербиевых центров (содержащих по три или четыре Tb^{3+}) будет доминировать зеленая серия люминесценции, возможно, с $QY > 1$.

2. Методика

Используемые в настоящее время для индивидуальной дозиметрии $\text{CaSO}_4 : \text{Dy}^{3+}$ содержат малую концентрацию Dy^{3+} (доли %). Кроме того, при синтезе люминофора после финальной прокалики осуществляют быстрое охлаждение люминофора, способствующее образованию малого количества кальциевых вакансий, которые и компенсируют избыточный заряд сидящих в кальциевых узлах ионов Dy^{3+} (одна катионная вакансия компенсирует наличие двух Dy^{3+}). При разработке на базе CaSO_4 спектральных трансформаторов для газоразрядных дисплеев и источников света концентрация RE^{3+}

должна быть не менее 4 at%, что способствует образованию сложных политербиевых центров люминесценции. Количество образующихся при синтезе катионных вакансий уже не достаточно для зарядовой компенсации и требуется введение дополнительных одновалентных ионов в кальциевые (Na^+ , Rb^+ , NH_4^+) или кислородные позиции (F^- , OH^- , Cl^- , Br^-), присутствие которых и обеспечивает электронейтральность люминофора со сложными тербиевыми центрами.

Мелкозернистые люминофоры $\text{CaSO}_4 : \text{Tb}^{3+}$ были синтезированы нами методом твердофазных реакций с учетом особенностей матрицы [25,26] в Институте физики Тартуского университета. В качестве стартовых материалов использовались коммерческие реактивы степени чистоты не менее 4N: CaSO_4 (99.993), $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (99.993), Tb_4O_7 (99.998), TbCl_3 (99.99), NaCl (99.99), NaBr (99.99), Na_2SO_4 (99.995). На первой стадии исследований [17] для синтеза использовались и коммерческие реактивы марки „чда — чистый для анализа“, (2N), получаемые из природных минералов. Концентрация Tb^{3+} (в различных соединениях) в исходной смеси варьировалась от 0.2 до 4 at% относительно ионов Ca^{2+} , которые замещали примесные ионы.

Тщательно растертая в агатовой посуде мелкозернистая смесь компонент шихты в платиновой лодочке помещалась в специальный реактор — сосуд из сверхчистого кварца с атмосферой сухого воздуха, часть которого вместе с летучими компонентами твердотельных реакций в шихте выходила из реактора. В течение 40 min шихта нагревалась до 750°C . После двухчасовой финальной прокалики при 750°C фосфор в платиновой лодочке вынимался из реактора и быстро охлаждался до комнатной температуры. Наши специальные эксперименты показали [27], что при описанной процедуре часть ионов NH_4^+ , возникающих как продукт реакции,



остается в синтезированном люминофоре, и радикалы входят в состав основных сложных примесных центров. Увеличение длительности прокалики при 750°C с двух до 7 h приводило к увеличению среднего размера зерен люминофора с $\sim 6 \mu\text{m}$ до $11 \mu\text{m}$. Вынутый из реактора синтезированный порошок трижды промывался бидистиллятом через вакуумный стеклянный фильтр для удаления невстроившихся растворимых примесей и затем просушивался в термостате при 160°C . Список исследованных в данной работе люминофоров приведен в таблице, где указаны лабораторный номер синтезированного люминофора, вид используемого соединения тербия, концентрация вводимого тербия (в атомных % относительно кальция), а также дополнительные компоненты синтеза.

Спектры возбуждения различных свечений, выделяемых монохроматором, измерялись при 6–295 K в широкой спектральной области 4–15 eV на канале синхротронной радиации SUPERLUMI station (HASYLAB

Список исследованных люминофоров с указанием вида используемого соединения тербия, концентрации вводимого тербия (относительно кальция) и дополнительные компоненты синтеза

Номер фосфора	Вводимое соединение тербия	Концентрация вводимого Tb ³⁺ , at. %	Дополнительные компоненты синтеза
157	TbCl ₃	1	(NH ₄) ₂ SO ₄
161	TbCl ₃	1	
162	TbCl ₃	1	NH ₄ Cl (1 mol%)
147	Tb ₄ O ₇	1	(NH ₄) ₂ SO ₄
148	Tb ₄ O ₇	1	NaBr (3 mol%), (NH ₄) ₂ SO ₄
123	Tb ₄ O ₇	1	NaCl (1 mol%), (NH ₄) ₂ SO ₄
127	Tb ₄ O ₇	0.2	NaCl (0.6 mol%), (NH ₄) ₂ SO ₄
99	Tb ₄ O ₇	1	NaCl (3 mol%), (NH ₄) ₂ SO ₄
97	Tb ₄ O ₇	4	NaCl (12 mol%), (NH ₄) ₂ SO ₄

at DESY, Гамбург [28]). Спектры возбуждения корректировались по свечению эталонного фосфора — салицилата натрия — с постоянной величиной квантового выхода свечения при комнатной температуре $QY \approx 0.6$ в широком спектральном диапазоне. Спектры излучения регистрировались как через монохроматор, так и с помощью охлаждаемого азотом CCD-детектора (использовалось разрешение 0.4–1 nm). В некоторых случаях примесные свечения фиксировались через специальные комбинации оптических фильтров, выделявших области зеленой (${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_J$, 1.94–2.55 eV или 639–486 nm) или синей серий переходов (${}^5D_3 \rightarrow {}^7F_J$, 2.55–3.35 eV или 486–370 nm), а спектры возбуждения этих свечений (рис. 2) измерялись на лабораторной установке при облучении образца фотонами различной энергии (4–12 eV, $T = 80$ –295 K), выделявшимися вакуумным монохроматором ВМР-2 из спектра разряда водорода в проточной капиллярной лампе. Постоянство числа падающих на объект возбуждающих фотонов разной энергии в этом случае обеспечивалось варьированием ширины щелей вакуумного монохроматора и использованием для нормировки постоянства сигнала салицилата натрия.

Кинетика затухания синего и зеленого свечений тербиевых центров измерялась при комнатной или азотной температуре после возбуждения люминофора мощными 3-нс импульсами электронов (генератор типа Месяца–Ковальчука, 300 keV) или импульсами фотонов 5.9 eV длительностью 1 μ s от ксеноновой лампы высокого давления PerkinElmer FX-1152 Flashtube. В последнем случае кривые затухания фотолюминесценции синей или зеленой серии, выделяемой оптическими фильтрами, регистрировались при помощи многоканаль-

ного временного анализатора Ortec MCS-PCI с разрешением 100 ns.

3. Результаты и дискуссия

Анализ экспериментальных данных, полученных нашей группой к началу настоящего исследования позволил предположить, что основной двухтербиевый центр люминесценции в CaSO₄ имеет структуру Tb|CaNa|CaTb|CaNH₄|Ca (см. также [27]). Для образования такого центра четыре иона Ca²⁺ должны быть замещены ионами Tb³⁺, Tb³⁺, Na⁺ и NH₄⁺. Ион NH₄⁺ занимает в центре люминесценции больший объем, чем замещенный им Ca²⁺, а для Na⁺ ситуация обратная, что и благоприятствует стабильности центра люминесценции. Большой выигрыш энергии (а значит и стабильности) дают химические связи с участием водорода и комплексообразующая активность кальция [19,20]. Важно, что у водородосодержащего радикала NH₄⁺ или OH[–] (в кислородной позиции) есть локальные колебания (см., например, [7]). Поэтому электронное возбуждение сложного примесного центра люминесценции, включающего водородосодержащий радикал, является локализованным.

Чтобы изучить детальную структуру центров и необходимость присутствия отмеченных выше компонентов в сложных тербиевых центрах люминесценции, мы осуществили синтезы фосфоров в различных условиях, последовательно исключая присутствие того или иного компонента. На рис. 2 приведены спектры возбуждения выделяемых оптическими фильтрами зеленого и синего свечений Tb³⁺-ионов (сумма электронных переходов с разными J — ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_J$ или ${}^5D_3 \rightarrow {}^7F_J$) для шести вариантов синтеза фосфоров. Эффективность люминесценции измерена при 295 K в относительных единицах, но в единой шкале для всех люминофоров.

Если в шихту закладываются CaSO₄, TbCl₃, (NH₄)₂SO₄, но не используется NaCl, то после двухчасовой прокалики при 750°C образуется фосфор (N 157, рис. 2, a) с эффективностью зеленой люминесценции при возбуждении фотонами в области ~ 6 eV — η (6 eV) — примерно в 10 раз меньше, чем у „контрольного“ образца (N 97, рис. 3). Результат естественен, так как в люминофоре N 157 нет нужных для зарядовой компенсации ионов Na⁺, а замена с аналогичной целью ионов кислорода O^{2–} на Cl[–] малоэффективна из-за того, что газообразный Cl₂ в основном покидает реактор. При синтезе люминофора N 161 в шихте отсутствовали как NaCl, так и сульфат аммония. В этом случае величина η (6 eV) понижается еще в шесть раз (рис. 2, b), причем эффективность зеленой люминесценции становится даже ниже, чем у синей. Слаба люминесценция и у люминофора N 162 (рис. 2, c), где не использовался NaCl, а добавленный NH₄Cl диссоциировал на NH₄⁺ и Cl[–], которые при нагреве практически полностью выходили из реактора. Величины η (6 eV)

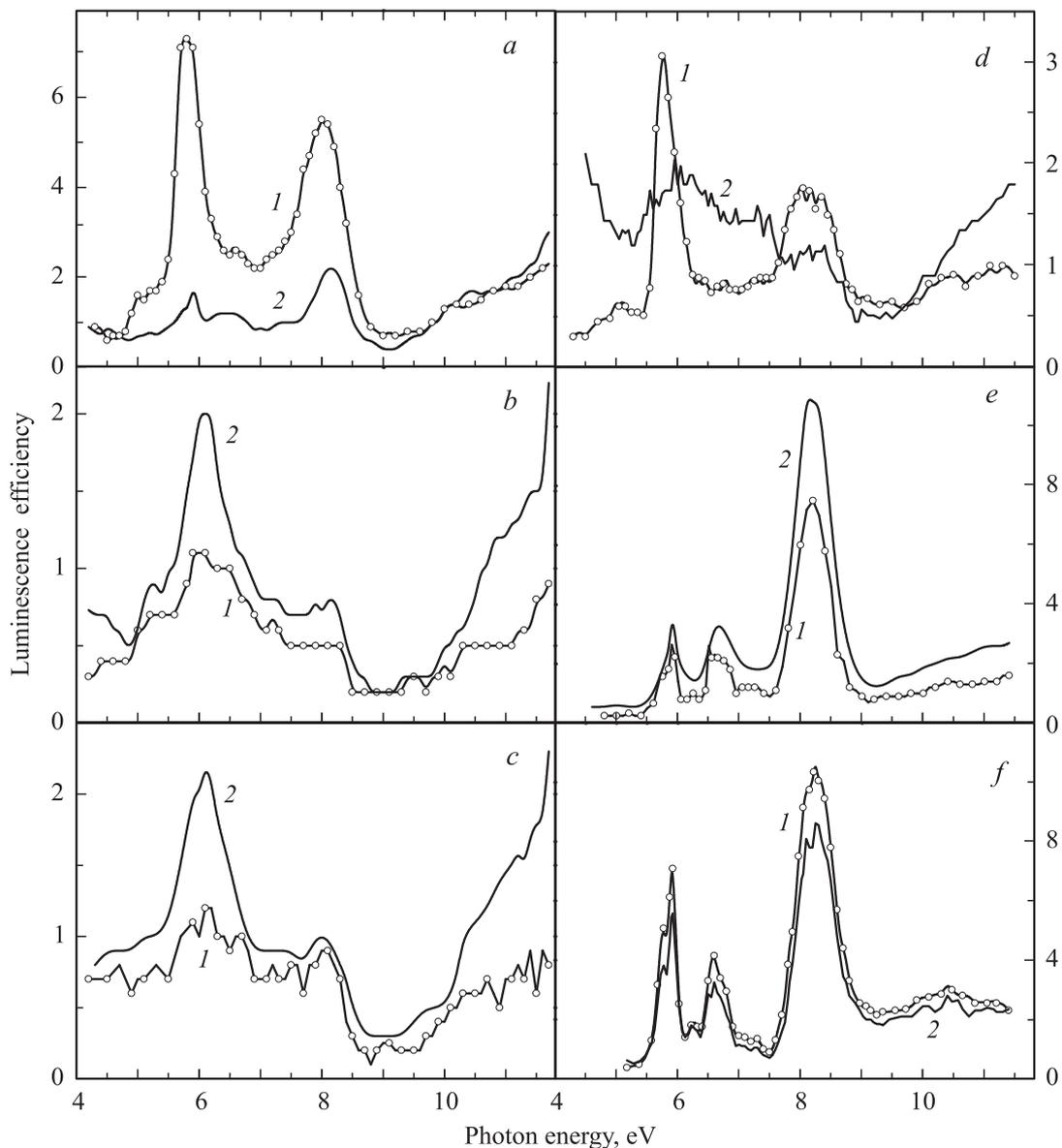


Рис. 2. Спектры возбуждения зеленого (кривые 1) и синего (кривые 2) свечений тербиевых центров, измеренные при 295 К для фосфоров $\text{CaSO}_4 : \text{Tb}^{3+}$ (1 at%), синтезированных из шихты разного состава: N 157 (a), N 161 (b), N 162 (c), N 147 (d), N 148 (e), N 123 (f) (подробности см. в тексте).

для люминофоров N 161 и 162 (и в этих случаях тербий вводился в виде хлорида) практически одинаковы.

При синтезе люминофоров N 147 (рис. 2, d), N 148 (рис. 2, e) и N 123 (рис. 2, f) тербий вводился уже в виде оксида Tb_2O_3 , также во всех синтезах использовался $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Величина η (6 eV) максимальна для образца N 123, лучшего из приведенных на рис. 2 люминофоров, где при синтезе наряду с сульфатом аммония использовался и NaCl. Эффективность зеленого свечения во всех трех фосфорах (с расчетной концентрацией тербия относительно кальция 1 at%) значительно ниже, чем у люминофора N 99 (1 at%) и, тем более, контрольного люминофора N 97 (4 at%) (см. рис. 3 и текст ниже). Эффективность зеленого свечения особенно низка в

люминофоре N 147, где при синтезе не использовалась соль натрия. Отметим, что замена NaCl (N 123) на NaBr (люминофор N 148) понижала величину η (6 eV) для зеленого свечения примерно в два раза. Использование при синтезе натриевых солей приводило к росту эффективности зеленой люминесценции и в области фотовозбуждения оксианионов (~ 8.2 eV, рис. 2, e, f).

В работах [15,17] было показано, что при возбуждении двух-трехтербиевых центров за счет резонансных кооперативных процессов происходит концентрация примесной фото- и катодолюминесценции (возбуждение электронами 5–10 keV) в область зеленой серии с одновременным ослаблением синего свечения. Наши последние эксперименты с эффективными люминофорами

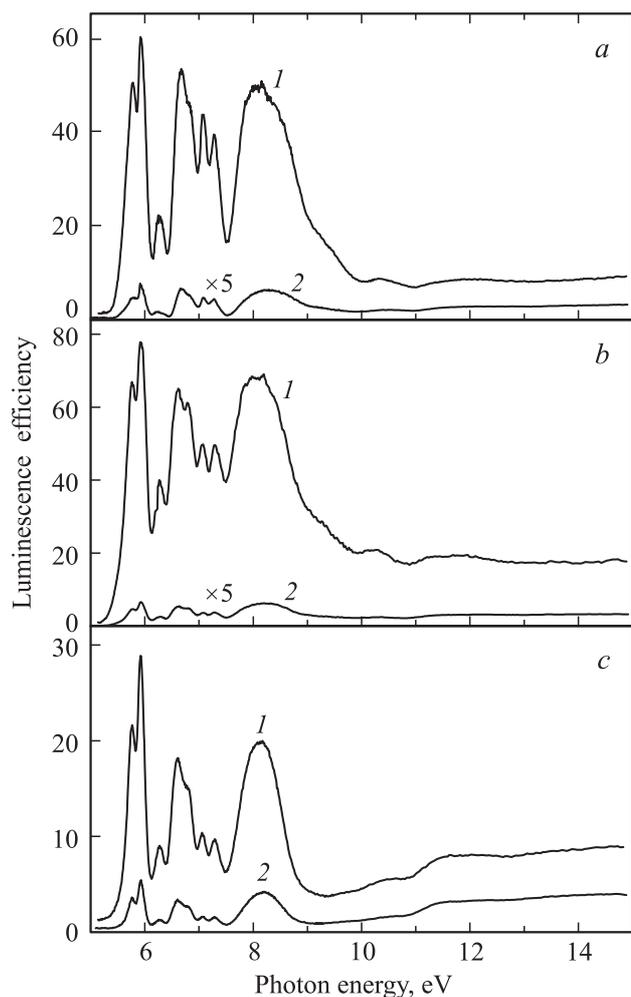


Рис. 3. Спектры возбуждения зеленого (2.27 eV , ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$, кривые 1) и синего (3.02 eV , ${}^5D_3 \rightarrow {}^7F_5$, кривые 2) свечений Tb^{3+} -центров, измеренные при 9 К (а) и 295 К (b, c) для фосфоров $\text{CaSO}_4 : \text{Tb}^{3+}$ с высокой концентрацией тербия: N 97 (4 at%, a, b) и N 99 (1 at%, c).

также подтверждают этот вывод о перераспределении зеленого и синего свечений в пользу первого как при слежении за сериями переходов, выделяемых комбинациями оптических фильтров, так и при фиксации через монохроматор наиболее интенсивных в сериях линий излучения ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ и ${}^5D_3 \rightarrow {}^7F_5$.

Анализ результатов многочисленных синтезов (лишь малая их часть приведена на рис. 2) позволил заключить, что для получения высокоэффективных спектральных трансформаторов с использованием тербиевых центров люминесценции в шихте необходимо использовать как NaCl , так и $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Благодаря присутствию хлористого натрия и сульфата аммония на стадии финальной проковки идут реакции с образованием водородосодержащих радикалов, например, NH_4^+ (см. реакцию 1) или OH^- , что способствует образованию электронейтральных относительно матрицы тербиевых центров. На рис. 3 приведены спектры возбуждения

для выделенных монохроматором наиболее интенсивных линий зеленой (${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$, 2.27 eV) или синей серий люминесценции Tb^{3+} -ионов (${}^5D_3 \rightarrow {}^7F_5$, 3.02 eV) в люминофорах с оптимизированным составом шихты и концентрацией тербиевых центров 1 at% (N 99) или 4 at% (N 97, так называемый контрольный люминофор). Забегая вперед отметим, что в контрольном люминофоре квантовый выход зеленой тербиевой люминесценции превышает единицу ($QY > 1$) в некоторых областях энергий возбуждающих фотонов (~ 5.9 и 8.1 eV).

Первые же эксперименты показали, что при нашей методике синтеза оптические характеристики люминофоров сильно зависят от типа вводимого в шихту соединения тербия. В нашем распоряжении были оксид тербия Tb_4O_7 , стабильно сохраняющийся в природных месторождениях тысячи лет и имеющий чистоту 4N, а также аналогичного уровня чистоты хлорид тербия TbCl_3 . При использовании Tb_4O_7 , обычно утроенного количества NaCl , а также $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ зеленое свечение Tb^{3+} -ионов становится существенно более интенсивным, чем синее примесное свечение уже при концентрации Tb^{3+} , превышающей 0.2 at%. Доминирование зеленой серии связано с образованием в CaSO_4 политербиевых центров — двух, трех или даже четырех близко расположенных друг к другу Tb^{3+} , и резонансным безызлучательным кооперативным процессам между ионами тербия. В случае малой концентрации тербия (0.2–1 at%) образование значительного количества политербиевых центров возможно при неравномерном распределении по кристаллу вводимого тербия. По нашему мнению, в люминофорах, при синтезе которых тербий вводился в виде соединения Tb_4O_7 , за счет внедрения кластеров в отдельных местах кристаллической решетки возникают сложные центры люминесценции, содержащие до четырех Tb^{3+} .

На рис. 4 приведена структура спектров излучения Tb^{3+} -ионов в области наиболее интенсивной линии зеленой серии ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$, измеренная для трех порошковых люминофоров с разной концентрацией тербия в случае прямого возбуждения тербиевых центров фотонами 5.9 eV (переходы $4f^8 \rightarrow 4f^7 5d^1$) или при возбуждении фотонами 8.1 eV , предположительно создающими околоримесные возбуждения оксианиона SO_4^{2-} (аналог D-возбуждений примесных центров в ЦГК [13]). Концентрация Tb^{3+} -ионов изменяется в 20 раз, от 0.2 до 4 at%. В случае гомогенного распределения примесных ионов в матрице CaSO_4 ожидалось значительные изменения в структуре спектров излучения. При концентрации 0.2 at% в люминофоре могут присутствовать в некотором количестве одиночные Tb^{3+} -ионы, а с ростом концентрации тербия должно существенно расти количество пар, троек (люминофор N 99, 1 at%) и даже четвертов (N 97, 4 at%) пространственно близких Tb^{3+} -ионов.

В структуре спектров излучения были зафиксированы лишь относительно слабые, хотя и четко регистрируемые изменения, из которых наиболее заметно перераспределение интенсивностей в области дублета $539\text{--}541 \text{ nm}$. Коротковолновый компонент дублета

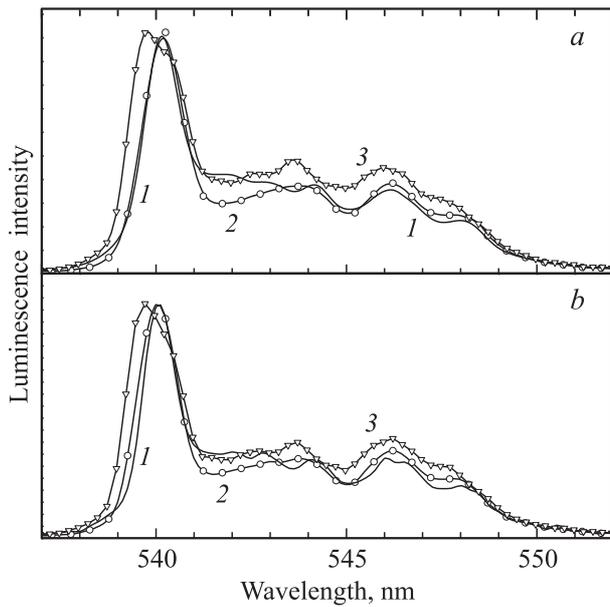


Рис. 4. Структура наиболее интенсивной группы линий зеленой серии люминесценции Tb^{3+} -ионов (электронный переход $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$) при возбуждении фосфоров $\text{CaSO}_4 : \text{Tb}^{3+}$ с концентрацией тербия 4 at% (N 97, кривые 1), 1 at% (N 99, кривые 2) и 0.2 at% (N 127, кривые 3) фотонами 5.9 eV (a) или 8.1 eV (b) при 9 К. Спектры нормированы по интенсивности.

более узок и относительно более интенсивен (спектры на рис. 4 нормированы по интенсивности), что особенно заметно в спектрах катодолуминесценции (энергия электронов 3–10 keV, 6 К) этих же люминофоров. В спектрах люминесценции при возбуждении фотонами 5.9 eV (рис. 4, a) видна также антибатность в области 543.7 nm: при малой концентрации тербия (N 127) там расположен максимум, а в люминофоре N 97 с 4 at% Tb^{3+} -ионов зафиксирован минимум; аналогичные антибатности зафиксированы также при ~ 541.5 и ~ 547.5 nm. Эти особенности сохранились и в концентрационном ряду люминофоров при возбуждении фотонами 8.1 eV (рис. 4, b), которые поглощаются уже матрицей, искаженной ионом Tb^{3+} (околопримесное возбуждение).

Для дальнейшего анализа структуры сложных тербиевых центров мы изучили кинетику затухания зеленой и синей люминесценции Tb^{3+} после возбуждения люминофора мощными 3-ns импульсами 300-keV электронов или 1- μs импульсами фотонов различных энергий от ксеноновой лампы высокого давления при комнатной температуре. Согласно данным (рис. 5, d–f), во всех образцах независимо от концентрации тербия затухание зеленой фотолюминесценции (наиболее интенсивно свечение при 539–550 nm, $J = 5$) представлено одним компонентом с характеристическим временем затухания 3.1 ms. При этом обнаружено и разгорание зеленой люминесценции, усредненное время которого зависит от концентрации примеси и, возможно, способа легирова-

ния люминофора. Время разгорания, равное 552 μs в люминофоре N 127 (0.2 at% Tb^{3+} -ионов, рис. 5, d), 346 μs в N 99 (1 at%, рис. 5, e) и 165 μs в N 97 (4 at%, рис. 5, f), укорачивается с ростом концентрации тербия более чем в три раза. В большинстве образцов можно выделить также более быстрый компонент разгорания (40–80 μs) с заметно меньшей светосуммой. Разгорание зеленой люминесценции коррелирует с затуханием синей люминесценции.

Кинетика затухания синей фотолюминесценции довольно сложная и может быть представлена смесью компонентов разной длительности, времена затухания и соотношение интенсивностей которых сильно зависят от образца (рис. 5, d–f). Тем не менее, некоторые общие закономерности могут быть отмечены. Во всех образцах выделяется медленный компонент со временем затухания 1030 μs в люминофоре N 127 (0.2 at%, случай d), 960 μs в N 99 (1 at%, случай e) и 755 μs в N 97 (4 at%, случай f), доля которого зависит от образца и составляет 72% в люминофоре с 0.2 at% Tb^{3+} -ионов, 74% в люминофоре N 99 (1 at%) и только 40% в N 97 (4 at%). На фоне слабых более быстрых компонентов (40–90 μs) можно выделить второй основной компонент со временами затухания 529 μs в люминофоре N 127, 256 μs в N 99 и 146 μs в N 97, которые близки к временам разгорания зеленого свечения в тех же образцах. Вклад этого компонента в кинетику затухания синего свечения также зависит от образца, составляя 24% в люминофоре N 127 (0.2 at%), 23% в N 99 и 52%, то есть вдвое выше в N 97 (4 at%).

Отметим, что при рассмотренном выше прямом импульсном фотовозбуждении тербиевых центров за 1 μs происходит полная колебательная релаксация центра и излучательные переходы идут с нижайших колебательных состояний 5D_3 и 5D_4 . Время жизни релаксированных возбужденных 5D_4 -состояний тербиевых центров составляет ~ 3 ms. Укороченные компоненты, время затухания которых уменьшается, а относительный вклад в суммарную синюю люминесценцию растет с концентрацией Tb^{3+} , принадлежат, по всей видимости, сложным центрам различной структуры, содержащим два или более ионов Tb^{3+} . Укорочение времени затухания происходит в результате резонансной передачи энергии с ответственного за синее свечение 5D_3 состояния одного иона Tb^{3+} на отвечающее за зеленое свечение 5D_4 состояние соседнего иона Tb^{3+} . В зеленом свечении, связанном с последним ионом, наблюдается разгорание с характеристическим временем, близким к времени затухания укороченного компонента синего свечения.

Разумеется, даже при концентрации 0.2 at% возможно наличие пар Tb^{3+} -ионов около катионных вакансий, которые в небольшом количестве образуются в люминофоре на стадии его резкого охлаждения после прокалики при 750°C. Однако количества этих вакансий явно не достаточно для образования политербиевых центров в люминофорах с высокой концентрацией Tb^{3+} (≥ 1 at%).

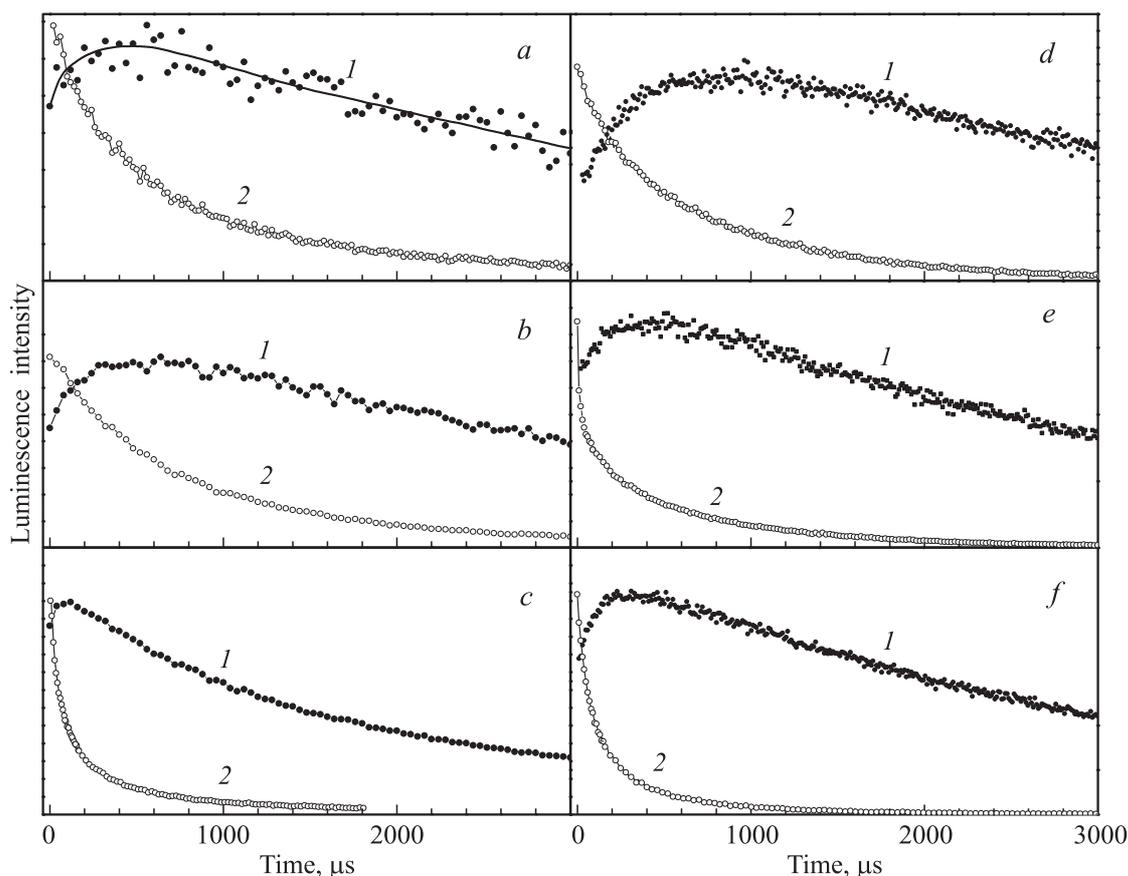


Рис. 5. Кинетика затухания зеленого (кривые 1) и синего (кривые 2) свечений Tb^{3+} -центров (электронные переходы $^5D_4 \rightarrow ^7F_4$ и $^5D_3 \rightarrow ^7F_4$ соответственно) при возбуждении фосфоров $CaSO_4 : Tb^{3+}$ с концентрацией тербия 0.2 at% (N 127 — *a, d*), 1 at% (N 99 — *b, e*) и 4 at% (N 97 — *c, f*) импульсами 300-keV электронов (*a-c*) или фотонов энергией 5.9 eV (*d-f*) при 295 K.

При синтезе эффективных спектральных трансформаторов на базе сложных оксидов в качестве активатора давно используется устойчивое природное соединение Tb_4O_7 (как и в наших синтезах). В этом случае в различные места решетки кристалла $CaSO_4$ могут внедряться целые кластеры Tb_4O_7 , содержащие, например, по четыре пространственно близких иона Tb^{3+} . В результате, даже при малой концентрации 0.2 at% есть предпосылки для образования политербиевых центров (в основном, парных), число которых превышает количество ростовых кальциевых вакансий. Анализ кинетики тербиевой фотолюминесценции (а также катодолюминесценции — см. ниже) позволяет говорить и о различии структуры основных центров, ответственных за свечение Tb^{3+} в люминофорах с концентрацией примеси 1 или 4 at%. В последнем случае основные центры люминесценции, по-видимому, содержат по 4 близкорасположенных иона Tb^{3+} . В люминофоре N 99 (1 at%), по нашему мнению, доминируют парные и тройные тербиевые центры. Как уже отмечалось выше, во всех сложных центрах люминесценции наряду с 2–4 ионами тербия содержатся также обеспечивающие электронейтральность ионы натрия, а также водородосодержащие радикалы.

Важную информацию дало и исследование кинетики тербиевой люминесценции при возбуждении люминофоров N 127 (0.2 at%), N 99 и N 97 (4 at%) импульсами 300-keV электронов наносекундной длительности (промежуток между последующими импульсами 30 ns). Двойным кварцевым монохроматором ДМР-4 выделялись наиболее интенсивные линии люминесценции синей и зеленой серий (переходы $^5D_3 \rightarrow ^7F_5$ и $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$). После ряда сверхбыстрых промежуточных процессов значительная часть поглощенной люминофором энергии передается тяжелым примесным ионам тербия, а часть энергии тратится на ионизацию более легких элементов матрицы. Процессы передачи энергии существенно усложняют анализ кинетики тербиевой люминесценции. За время импульса (3 ns) не успевает установиться полностью термически равновесное заселение возбужденных энергетических уровней сложных тербиевых центров, и в кинетике наблюдается и компонент люминесценции наносекундной длительности с большой пиковой амплитудой (не показан на рис. 5) при выделении монохроматором отдельных членов зеленой или синей серий тербиевого свечения, затем кинетика в общих чертах повторяет кинетику тербиевой

люминесценции после возбуждения микросекундными импульсами фотонов: один из компонентов затухания синего свечения по длительности хорошо согласуется со временем разгорания зеленого свечения ($\sim 540 \mu\text{s}$ в N 127 — рис. 5, *c* или $\sim 80 \mu\text{s}$ в N 97 — рис. 5, *a*). Затухание свечений не описывается одной экспонентой, так как при облучении импульсами электронов большой энергии возбуждение свечения имеет место не только при прямом возбуждении Tb^{3+} , но и за счет передачи энергии от матрицы.

Вернемся теперь к возможности получения зеленой тербиевой люминесценции с квантовым выходом $QY > 1$, что необходимо для использования люминофоров на базе CaSO_4 в качестве эффективных спектральных трансформаторов ВУФ-излучения газовых разрядов в видимое свечение. Основываясь на гипотезе Декстера [29], авторы работы [11] предположили, что возбужденный фотоном 8.44 eV оксианион передает свою энергию в равных долях двум пространственно близким от него ионам Tb^{3+} , что обеспечивает $QY > 1$ при возбуждении $\text{CaSO}_4 : \text{Tb}^{3+}$ резонансным излучением ксенонового разряда. Наш последующий анализ показал, что в [11] все-таки нет достаточно убедительных экспериментальных доказательств достижения для зеленого свечения $QY > 1$ при энергии возбуждающих фотонов 8.44 eV.

Проанализируем и сравним приведенные на рис. 3 спектры возбуждения для наиболее интенсивных линий зеленой (${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$, 2.27 eV) или синей серий люминесценции Tb^{3+} -ионов (${}^5D_3 \rightarrow {}^7F_5$, 3.02 eV) в люминофорах с оптимизированным составом шихты и концентрацией тербиевых центров 1 at% (N 99) или 4 at% (N 97). При достаточно толстых слоях люминофоров эффективность зеленого тербиевого свечения наиболее высока при энергии возбуждающих фотонов $h\nu = 5.7\text{--}5.9 \text{ eV}$ и $h\nu = 6.5\text{--}7.3 \text{ eV}$, обеспечивающих внутрицентровые электронные переходы $4f^8 \rightarrow 4f^75d^1$ в Tb^{3+} на нижайшие *d*-состояния и более высокие энергетические состояния, а также в области $h\nu = 7.9\text{--}8.3 \text{ eV}$, где, как уже отмечалось ранее, возбуждаются оксианионы SO_4^{2-} , расположенные как около примесного иона Tb^{3+} (так называемые околопримесные возбуждения), так и в регулярных участках решетки.

Отметим, что эффективность зеленой тербиевой люминесценции η (5.9 eV) в контрольном люминофоре N 97 замораживается примерно на 25% при охлаждении от комнатной температуры (рис. 3, *b*) до 9 K (рис. 3, *a*). Эффект частично обусловлен ослаблением при низких температурах колебаний, влияющих на вероятность излучательных переходов. Кроме того, в контрольном люминофоре полностью доминирует зеленая серия тербиевого свечения, а в люминофоре N 99 (рис. 3, *c*) доля синей люминесценции примерно в пять раз выше, чем в люминофоре с 4 at% тербия. Четырехкратное увеличение концентрации Tb^{3+} приводит к существенному росту эффективности зеленой люминесценции: величина η (5.9 eV) растет в 2.7 раза, а η (8.1 eV) — более чем

в три раза. Выше уже отмечалось, что концентрация тербиевого свечения в область зеленой серии (и соответственно ослабление синей примесной люминесценции) обусловлена эффективными кооперативными резонансными переходами в соседних ионах Tb^{3+} в составе сложных политербиевых центров. Доля сложных центров люминесценции с квартетом Tb^{3+} , ионами Na^+ в качестве зарядовых компенсаторов и водородосодержащими радикалами с локальными колебаниями особенно высока в люминофоре N 97 с высокой концентрацией тербия.

Для использования $\text{CaSO}_4 : \text{Tb}$ в качестве спектрального трансформатора в газоразрядных лампах важно оценить величину абсолютного квантового выхода тербиевой люминесценции и выяснить диапазон энергии возбуждающих фотонов, обеспечивающих достижение $QY > 1$. Оценка QY была проведена для энергии возбуждающих фотонов 5.9 eV, при которой достигается максимум величины η для зеленой тербиевой люминесценции при комнатной температуре (рис. 3, *b*). Спектры тербиевой люминесценции (обе серии) и салицилата натрия измерялись в одинаковых геометрических условиях на лабораторной установке при комнатной температуре с учетом всех необходимых поправок (пропускание монохроматора, чувствительность детектора). Для лучшего, отобранного из многих источников, салицилата натрия при комнатной температуре принималась величина $QY = 0.60 \pm 0.03$, базировавшаяся на ранних тщательных оценках и сравнении с другими эталонными детекторами, осуществленных в нашей лаборатории при выполнении совместных исследований с промышленными фирмами. В этом случае для зеленой тербиевой люминесценции нами была получена величина $QY = 1.25 \pm 0.05$ при возбуждении контрольного люминофора N 97 фотонами 5.9 eV. Отметим, что при таком возбуждении доля зеленой серии достигает 94% от общей тербиевой люминесценции. При использовании аналогичной процедуры для нашего контрольного люминофора N 97 получаем $QY = 1.15 \pm 0.05$ в области 8.1 eV, а при возбуждении зеленой тербиевой люминесценции резонансным излучением ксенона (8.44 eV) $QY = 0.99 \pm 0.05$.

4. Заключение

В заключение отметим, что в процессе настоящего исследования был синтезирован большой набор люминофоров на базе легированного тербием и рядом дополнительных примесей ангидрита CaSO_4 , обеспечивающих эффективную трансформацию ВУФ-радиации или энергии пучка электронов в видимое свечение с концентрацией примесного тербиевого свечения в области зеленой серии (электронные переходы ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_J$). Анализ экспериментальных данных позволил заключить, что используемые для трансформации ВУФ-излучения в зеленое свечение сложные центры люминесценции со-

держат по три-четыре иона Tb^{3+} в кальциевых позициях, а также ионы Na^+ и водородосодержащие радикалы. Ионы натрия в катионных позициях обеспечивают компенсацию избыточного заряда при легировании матрицы ионами трехвалентного тербия ($Tb|_{Ca}$), а также способствуют быстрой полной колебательной релаксации возбужденных ионов Tb^{3+} . Отметим, что нам не удалось синтезировать эффективный люминофор, где ионы натрия заменялись ионами Rb^+ . Вхождение в состав политербиевых центров люминесценции водородосодержащих радикалов обеспечивалось использованием при синтезе люминофоров компонента $(NH_4)_2SO_4$. В фоновом спектре водородосодержащих радикалов (NH_4^+ , OH^-) имеются локальные колебания, препятствующие делокализации энергии, поглощенной сложным центром люминесценции, и ее передаче окружающей матрице.

Для синтезированного в оптимальных условиях люминофора с концентрацией тербия 4 at% удалось получить величину абсолютного квантового выхода зеленого тербиевого свечения $QY > 1$ в области прямого возбуждения Tb^{3+} до нижайшего $5d$ -состояния (~ 5.9 eV), или возбуждении оксианионов (~ 8.1 eV). При оценке величины QY не учтена разница коэффициентов поглощения фотонов и, соответственно, роль приповерхностных эффектов, занижающих эффективность регистрируемой люминесценции. Значительный рост величины QY для тербиевого свечения наблюдается и при энергии возбуждающих фотонов $h\nu > 25$ eV, где идут процессы размножения электронно-дырочных пар и распад высокоэнергетичных электронных возбуждений ионов кальция. Анализ последних процессов будет проведен в отдельной публикации.

Отметим также, что согласно нашим результатам сопоставимые результаты получаются, если при синтезе люминофоров используются не дорогостоящие коммерческие максимально чистые стартовые материалы, а природные стойкие материалы из определенных месторождений. Важно также подчеркнуть, что оптимальный режим синтеза и структура центров люминесценции в материалах на базе $CaSO_4$ для дозиметрических целей (см., например, [10]) или для использования в качестве спектральных трансформаторов существенно отличаются.

Список литературы

- [1] Y. Toyozawa. *Optical Processes in Solids*. Univ. Press, Cambridge (2003). 422 p.
- [2] N. Itoh, A.M. Stoneham. *Material modification by electronic excitation*. Cambridge Univ. Press, Cambridge (2000). 520 p.
- [3] Э.Р. Ильмас, Г.Г. Лийдья, Ч.Б. Лущик. *Опт. и спектр.* **18**, 453; 631 (1965).
- [4] M. Kirm, E. Feldbach, A. Lushchik, Ch. Lushchik, A. Maaroos, T. Savikhina. In: *Optical Inorganic Dielectric Materials and Devices* / Eds A. Kruminis, D.K. Millers, A. Sternberg, J. Spigulis. *Proc. SPIE* **2967**, 18 (1997).
- [5] A. Lushchik, Ch. Lushchik, A. Kotlov, I. Kudryavtseva, A. Maaroos, V. Nagirnyi, E. Vasil'chenko. *Radiat. Meas.* **38**, 747 (2004).
- [6] Ч.Б. Лущик, Х.Ф. Кязмбре, Н.Е. Лущик, Э.С. Тийслер, И.В. Яэк. *Труды ИФА АН ЭССР* **35**, 5 (1969).
- [7] И.М. Лифшиц. *УФН* **83**, 617 (1964).
- [8] Н.Н. Кристофель. *Теория примесных центров малых радиусов в ионных кристаллах*. Наука, М. (1974). 336 с.
- [9] W.W. Piper, J.A. DeLuca, F.F. Ham. *J. Lumin.* **8**, 344 (1974).
- [10] E. van der Kolk, P. Dorenbos, A.P. Vink, R.C. Perego, C.W.E. van Eijk, A.R. Lakshman. *Phys. Rev. B* **64**, 195 129 (2001).
- [11] A.R. Lakshmanan, S.-B. Kim, H.M. Jang, B.G. Kum, B.K. Kang, S. Heo, D. Seo. *Adv. Funct. Mater.* **17**, 212 (2007).
- [12] A.J.J. Bos, P. Dorenbos, A. Bessiere, B. Viana. *Radiat. Meas.* **43**, 222 (2008).
- [13] Ch. Lushchik, J. Kolk, A. Lushchik, N. Lushchik. *Phys. Status Solidi A* **86**, 219 (1984).
- [14] I. Kudryavtseva, P. Liblik, A. Lushchik, A. Maaroos, E. Vasil'chenko, Z. Azmaganbetova, T. Nurakhmetov, B. Toxanbayev. *J. Lumin.* **129**, 1890 (2009).
- [15] А. Лущик, Ч. Лущик, И. Кудрявцева, А. Маароос, Ф. Савихин, Е. Шаблонин, Е. Васильченко. *Опт. и спектр.* **111**, 466 (2011).
- [16] I. Kudryavtseva, A. Lushchik, A. Maaroos, Z. Azmaganbetova, T. Nurakhmetov, Z. Salikhodja. *Centr. Eur. J. Phys.*, **10**, 995 (2012).
- [17] A. Lushchik, Ch. Lushchik, I. Kudryavtseva, A. Maaroos, V. Nagirnyi, F. Savikhin. *Radiat. Meas.*, **56**, 139 (2013).
- [18] I. Kudryavtseva, M. Klopov, A. Lushchik, Ch. Lushchik, A. Maaroos, A. Pishtshev. *Phys. Scr.* **89**, 044 013 (2014).
- [19] А.И. Китайгородский. *Смешанные кристаллы*. Наука, М. (1983). 280 с.
- [20] А.А. Годовиков. *Химические основы систематики минералов*. Недра, М. (1979), 303 с.
- [21] А.Н. Зайдель. *Изв. АН СССР. Сер. физ.* **9**, 329 (1945).
- [22] М.А. Ельяшевич. *Спектры редких земель*. Гостехиздат, М. (1953). 456 с.
- [23] G.H. Dieke. *Spectra and Energy Levels of Rare Earth Ions in Crystals*. Interscience Publ., N.Y. (1969). 401 p.
- [24] G. Blasse, B.C. Grabmaier. *Luminescent Materials*. Springer, Berlin (1994). 233 p.
- [25] D. Freyer, W. Voig, W. Monatsh. *Chem.* **134**, 693 (2003).
- [26] A. Lakshmanan, S.-B. Kim, B.G. Kum, H.M. Jang, B.K. Kang. *Phys. Status Solidi A* **203**, 565 (2006).
- [27] С.А. Пазылбек, А. Лущик, Т.Н. Нурахметов. *Вестн. Евразийского Нац. ун-та им. Л.Н. Гумилева* **4** (101), 263 (2014).
- [28] G. Zimmerer. *Radiat. Meas.* **42**, 859 (2007).
- [29] D.L. Dexter. *Phys. Rev.* **108**, 630 (1957).