

08,04

## Влияние рентгеновского излучения на валентное состояние Eu в люминофоре $Y_2O_3:Eu^{3+}$

© А.М. Зюзин, Д.А. Салкин<sup>†</sup>

Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарева,  
Саранск, Россия

<sup>†</sup> E-mail: salkin\_da@mail.ru

Поступила в Редакцию 10 января 2019 г.

В окончательной редакции 20 мая 2019 г.

Принята к публикации 23 мая 2019 г.

Методом ЭПР исследовано влияние рентгеновского излучения на валентное состояние ионов Eu в матрице  $Y_2O_3$ . Обнаружен эффект перезарядки ионов Eu ( $Eu^{3+} \rightarrow Eu^{2+} \rightarrow Eu^{3+}$ ) в структуре  $Y_2O_3$ . Описан механизм восстановления европия до двухвалентного состояния под действием рентгеновского облучения.

**Ключевые слова:** люминофор, ионы европия, электронный парамагнитный резонанс, рентгеновское облучение.

DOI: 10.21883/FTT.2019.10.48259.352

### 1. Введение

Люминофор  $Y_2O_3:Eu^{3+}$  широко используется в источниках оптического излучения и средствах отображения информации [1]. В этой связи большой интерес представляет исследование воздействия высокоэнергетического излучения на состояние активатора данного люминофора, а, следовательно, и на его эксплуатационные характеристики. В некоторых работах [2,3] отмечается, что под действием такого облучения возможна перезарядка ионов Eu. В ряде кристаллических структур в спектрах поглощения и возбуждения в ультрафиолетовой области были обнаружены широкие бесструктурные полосы, которые идентифицированы как полосы с переносом заряда [4,5]. Предполагается, что такие полосы соответствуют переходам с уровней валентной зоны, образованной состояниями, связанными с отрицательно заряженными ионами кислорода, на состояния  $4f$  ионов Eu. В работе [6] исследованы полосы в спектрах возбуждения  $Y_2O_3:Eu^{3+}$ , обусловленные переносом заряда и предложен механизм их возникновения.

Регистрировать изменение валентного состояния ионов европия в различных кристаллических структурах наиболее удобно методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), поскольку ион европия в трехвалентном состоянии не является парамагнитным центром, а в двухвалентном — обладает нескомпенсированным спиновым магнитным моментом. Так, авторы работы [3] связывают линии поглощения в спектре ЭПР вблизи  $g \approx 2$ , возникающие в результате высокоэнергетического облучения кристаллических образцов  $Sr_2SiO_4:Eu$ , с восстановлением  $Eu^{3+}$  до двухвалентного состояния.

В работе [7] авторы наблюдали в спектре ЭПР образцов микро трубок  $Y_2O_3$  две линии поглощения с  $g$ -факторами 2.020 и 2.040. Предполагается, что пер-

вая наиболее интенсивная линия с  $g$ -фактором 2.020 обусловлена дефектами ( $O^{2-}$ ), которые образуются в результате поглощения кислорода из окружающей атмосферы. Вторая, более слабая линия с  $g$ -фактором 2.040 связывается с вакансиями кислорода, на которых локализуется электрон. Те же авторы в работе [8], исследуя методом ЭПР  $Y_2O_3:Eu$ , наблюдали в спектрах линии с  $g$ -факторами 2 и 1.969, которые были объяснены такими же дефектами, как и для  $Y_2O_3$  без европия. В данной работе также исследовалось влияние гамма-облучения образцов  $Y_2O_3:Eu$  на поведение линий поглощения в спектрах ЭПР, однако не обнаруживалось изменение валентного состояния ионов Eu, и обусловленного таким изменением линий поглощения.

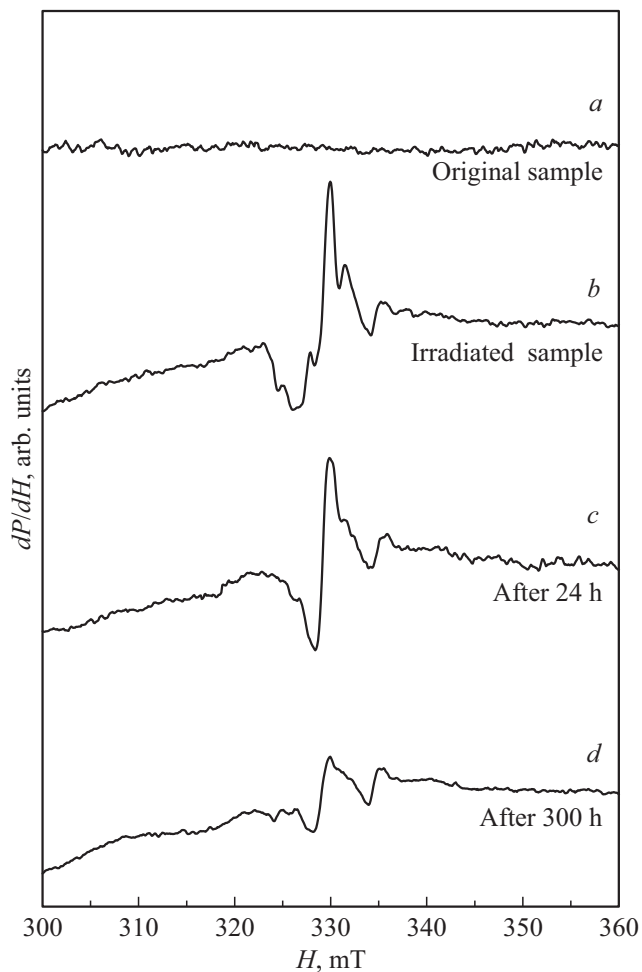
Целью настоящей работы являлось исследование методом ЭПР влияния рентгеновского облучения на валентное состояние ионов Eu в люминофоре  $Y_2O_3:Eu^{3+}$ .

### 2. Образцы и методика эксперимента

Для исследования использовались образцы промышленного люминофора  $Y_2O_3:Eu^{3+}$ . Облучение образцов производилось характеристическим рентгеновским излучением медной трубки  $CuK_\alpha$  ( $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ ) на рентгеновском дифрактометре ДРОН-2 ( $U = 30 \text{ kV}$ ,  $I_a = 20 \text{ mA}$ ).

Спектры ЭПР регистрировались на радиоспектрометре PS100.X при комнатной температуре ( $T \approx 293 \text{ K}$ ) на частоте микроволнового поля  $\nu = 9.2 \text{ GHz}$ .

Вначале регистрировались спектры ЭПР исходных образцов. Затем образцы подвергались облучению в течение 30 min, после чего при тех же экспериментальных условиях вновь записывались спектры ЭПР. Далее регистрация спектров ЭПР производилась через 1, 24, 70, 300 h после выдержки на воздухе при температуре 293 K.



**Рис. 1.** Спектры ЭПР  $Y_2O_3:Eu$ : *a* — до облучения; *b* — сразу после облучения; *c* и *d* — через 24 и 300 h после облучения

Для проведения анализа экспериментальных результатов и их корректной интерпретации производили моделирование спектров ЭПР с использованием программы EasySpin [9].

### 3. Результаты и их обсуждение

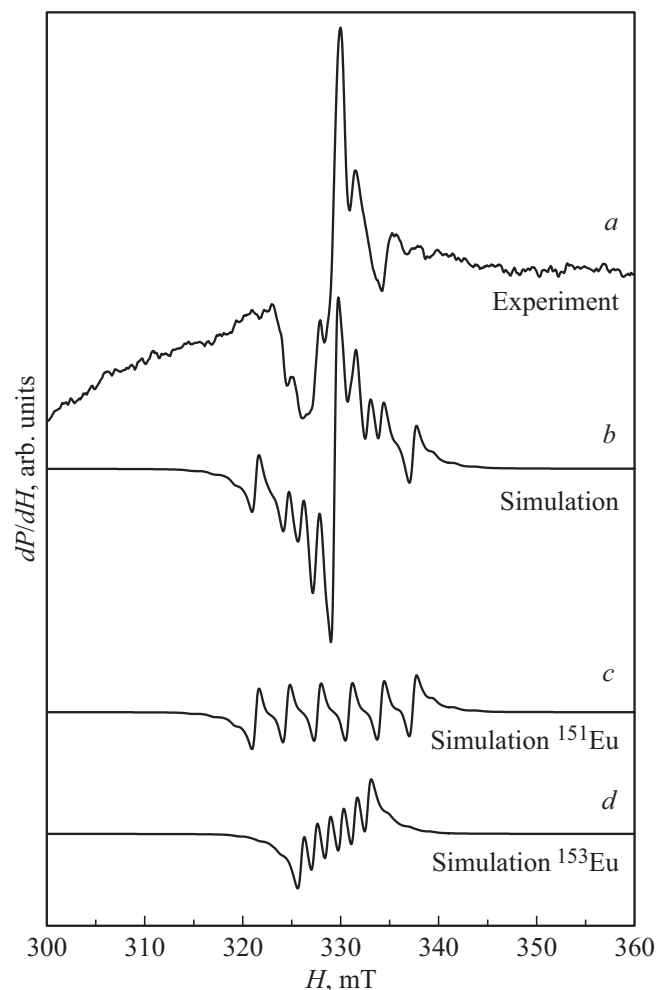
Спектры ЭПР люминофора  $Y_2O_3:Eu^{3+}$  до и сразу после облучения, а также через 24 и 300 h приведены на рис. 1. Из этого рисунка видно, что в результате воздействия рентгеновского излучения в спектре ЭПР возникают линии поглощения с  $g$ -фактором близким к 2. С течением времени интенсивность этих линий постепенно уменьшается (рис. 1, *c*, *d*).

Поскольку структура  $Y_2O_3:Eu^{3+}$  не содержит парамагнитных центров, то один из возможных механизмов появления линий поглощения в спектре ЭПР может быть связан с ионами  $Eu^{2+}$ , возникающими в результате воздействия рентгеновского излучения.

То, что появление линий в спектре ЭПР обусловлено именно ионами  $Eu^{2+}$  подтверждается характером его

структуры, которую можно объяснить следующим образом. Известно, что европий имеет два изотопа  $^{151}Eu$  (с содержанием 47.82%) и  $^{153}Eu$  (52.18%). Спин ядер и одного, и другого изотопа  $^{151,153}Eu$  ( $I = 5/2$ ). Это приводит к возникновению в спектре ЭПР от каждого из изотопов шести линий сверхтонкой структуры, обусловленной магнитодипольным электрон-ядерным взаимодействием. Поскольку постоянная сверхтонкой структуры  $A_i$  для каждого из изотопов различна, то результирующий наблюдаемый спектр ЭПР должен являться суперпозицией двух спектров. Это подтверждается результатами моделирования (рис. 2).

Как известно, кристаллическая решетка  $Y_2O_3$  имеет кубическую структуру. Ионы европия в кристаллической решетке  $Y_2O_3$  могут занимать две неэквивалентные позиции  $Y^{3+}$ , которые имеют локальные симметрии окружения  $C_2$  и  $C_{3i}$  [10]. Низкая локальная симметрия окружения ионов  $Eu^{2+}$  обуславливает необходимость учета параметров тонкой структуры  $b_2^0$  и  $b_2^2$  при описании спектра ЭПР [11].



**Рис. 2.** Экспериментальный (*a*) и расчетный (*b*) спектры ЭПР  $Eu^{2+}$  в матрице  $Y_2O_3$  после рентгеновского облучения; *c*, *d* — расчетные спектры ЭПР для изотопов  $^{151}Eu$  и  $^{153}Eu$  соответственно.

Спектру ЭПР каждого из изотопов соответствует спин-гамильтониан:

$$\hat{H}_i = g_0 \mu_B \mathbf{S} \mathbf{B} + \frac{1}{3} (b_2^0 O_2^0 + b_2^2 O_2^2) + \mathbf{S} \mathbf{A}_i \mathbf{I}_i, \quad (1)$$

где  $g_0 = 2.00$ ,  $\mu_B$  — магнетон Бора,  $S = 7/2$  — спиновый оператор оболочки;  $I_i = I_1 = I_2 = 5/2$  — спин ядра;  $A_i$  — соответствующие значения параметра сверхтонкой структуры для изотопов  $^{151}\text{Eu}$  и  $^{153}\text{Eu}$ ;  $b_2^0, b_2^2$  — параметры тонкой структуры,  $O_2^0, O_2^2$  — спиновые операторы.

Первый член спин-гамильтониана описывает зеемановское взаимодействие спина с внешним магнитным полем, второй — взаимодействие с кристаллическим полем, третий — взаимодействие электронного и ядерного спиновых магнитных моментов. Сопоставление экспериментального и расчетного спектров ЭПР показывает, что параметры тонкой структуры  $b_2^0 = 30$  МГц,  $b_2^2 = 10$  МГц, сверхтонкой структуры для изотопа  $^{151}\text{Eu}$   $A_1 = 90$  МГц, а для изотопа  $^{153}\text{Eu}$   $A_2 = 38$  МГц, ширина линии (расстояние по шкале полей между пиками производной линии поглощения)  $\Delta H_{pp} = \Delta H_{pp1} = \Delta H_{pp2} = 0.7$  мТ.

На рис. 2 приведены расчетные спектры отдельно для  $^{151}\text{Eu}$  (рис. 2, *c*) и для  $^{153}\text{Eu}$  (рис. 2, *d*). Суперпозиция двух спектров от изотопов европия с вышеприведенными параметрами приводит к тому, что не все линии сверхтонкой структуры оказываются разрешенными.

Как видно из рис. 2, *a, b* расчетный спектр ЭПР согласуется с экспериментальным для облученных образцов исследуемого люминофора  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ . Полученные значения параметра сверхтонкой структуры для изотопов  $^{151}\text{Eu}$  и  $^{153}\text{Eu}$  хорошо согласуются с данными работы [12], где наблюдалась сверхтонкая структура спектра ЭПР  $\text{Eu}^{2+}$  в матрице  $\text{LiCl}-\text{KCl}$ .

Таким образом, можно сделать вывод, что линии поглощения в спектре ЭПР, возникающие в результате воздействия рентгеновского облучения люминофоров обусловлены ионами  $\text{Eu}^{2+}$ .

Ионы  $\text{Eu}^{3+}$  в структуре  $\text{Y}_2\text{O}_3$  находясь в позициях  $\text{Y}^{3+}$  оказываются в окружении шести ионов кислорода  $\text{O}^{2-}$  и двух вакансий кислорода.

Уровни валентной зоны в  $\text{Y}_2\text{O}_3$  образованы состояниями  $2p$ -орбиталей окружающих ионов кислорода, а низ зоны проводимости определяется  $4d$  состояниями иттрия. Включение ионов  $\text{Eu}^{3+}$  не приводит к существенному изменению структуры уровней зон. Происходит лишь частичное включение  $5s^2$  и  $5p^6$  состояний  $\text{Eu}^{3+}$  в зону проводимости и валентную зону.

Согласно исследованиям [6] под действием высокоэнергетического излучения (свыше 4 eV) ионы  $\text{Eu}^{3+}$  могут переходить в состояние переноса заряда (СТ)  $[\text{Eu}^{3+} \leftarrow \text{O}^{2-}]$ . В нашем случае под действием рентгеновского облучения люминофора  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  велика вероятность перехода иона  $\text{Eu}^{3+}$  в состояние СТ в результате заброса электрона из валентной зоны в зону проводимости [13]. То есть, возможен перенос электрона с потолка валентной зоны к центрам европия через зону

проводимости, что соответствует переходу электронов с отрицательно заряженных ионов  $\text{O}^{2-}$ , находящихся в матрице, к ионам  $\text{Eu}^{3+}$  ( $\text{Eu}^{3+}-\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Eu}^{2+}-\text{O}^{1-}$ ).

Далее, со временем, происходит обратный процесс переноса электрона с редкоземельного иона на окружающие ионы кислорода ( $\text{Eu}^{2+}-\text{O}^{1-} \rightarrow \text{Eu}^{3+}-\text{O}^{2-}$ ), то есть ионизация европия  $\text{Eu}^{2+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ . При этом как описано в [2] возможна безизлучательная и излучательная релаксация либо сразу в основное состояние  $\text{Eu}^{3+}$ , либо сначала в возбужденное  $\text{Eu}^{3+}$  состояние с последующим излучательным переходом  $4f \rightarrow 4f$  в основное состояние  $\text{Eu}^{3+}$ .

## 4. Выводы

Таким образом, на основании полученных результатов можно сделать следующие выводы.

1. Методом ЭПР в люминофоре  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  обнаружено, что под действием рентгеновского облучения происходит переход ионов европия из трех в двухвалентное состояние. После выдержки при комнатной температуре в течении примерно 300 h ионы  $\text{Eu}^{2+}$  снова переходят в состояние  $\text{Eu}^{3+}$ .

2. Показано, что сложный характер спектра ЭПР, возникающего в результате рентгеновского облучения люминофора  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ , обусловлен суперпозицией спектров со сверхтонкой структурой от изотопов  $^{151}\text{Eu}$  и  $^{153}\text{Eu}$ .

## Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## Список литературы

- [1] W.M. Yen, S. Shionoya, H. Yamamoto. Phosphor handbook. CRC Press, Taylor and Francis, Boca Raton, FL. (2007). 1055 p.
- [2] P. Dorenbos. J. Phys. Condens. Matter **15**, 8417 (2003).
- [3] Abanti Nag, T.R.N. Kuty. J. Mater. Chem. **14**, 1598 (2004).
- [4] Л.Н. Пунтус, В.Ф. Золин, В.А. Кудряшова, В.И. Царюк, Я. Легендзевич, П. Гавришевская, Р. Шостак. ФТТ **44**, 1380 (2002).
- [5] Е.А. Раджабов, А.И. Непомнящих, В. Козловский. Оптика и спектроскопия **105**, 399 (2008).
- [6] D. den Engelsen, T.G. Ireland, R. Dhillon, G. Fern, P.G. Harris, J. Silver. ECS J. Solid State Sci. Technol. **5**, 59 (2016).
- [7] S.C. Santos, O. Rodrigues Jr., L.L. Campos. J. Alloys Comp. **742**, 263 (2018).
- [8] S.C. Santos, O. Rodrigues Jr., L.L. Campos. J. Alloys Comp. **764**, 136 (2018).
- [9] S. Stoll, A. Schweiger. J. Magn. Res. **178**, 42 (2006).
- [10] R.B. Hunt Jr., R.G. Pappalardo. J. Lumin. **34**, 133 (1985).
- [11] C.M. Brodbeck, L.E. Iton. Chem. Phys. **83**, 4285 (1985).
- [12] T.J. Kim, Y.H. Cho, I.K. Choi, J.G. Kang, K.Y. Jee. J. Lumin. **127**, 731 (2007).
- [13] D. Kumar, S. Umrao, H. Mishra, R.R. Srivastava, M. Srivastava, A. Srivastava, S.K. Srivastava. Sens. Actuat. B **247**, 170 (2017).

Редактор Д.В. Жуманов