

УДК 546.16:535.37

А.В. Шамшурин, канд. хим. наук, доц., Одес.
нац. политехн. ун-т,
Н.П. Ефрюшина, д-р хим. наук, проф.,
Е.В. Малинка, канд. хим. наук, доц.,
Физ.-хим. ин-т им. А.В. Богатского НАН Ук-
раины, г. Одесса

КИНЕТИКА ЗАТУХАНИЯ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ИОНОВ МАРГАНЦА (II) В КРИСТАЛЛОФОСФОРАХ НА ОСНОВЕ Zn_2SiO_4 И CaF_2

О.В. Шамшурин., Н.П. Ефрюшина, О.В. Малинка. Кинетика затухания люминесценции ионов марганца (II) у кристаллофосфорах на основе Zn_2SiO_4 і CaF_2 . Вивчено кінетичні властивості іонів Mn^{2+} у твердих розчинах на базі Zn_2SiO_4 і CaF_2 . Термін тушіння та форма кінетичних кривих змінювались при співактивації. Час гасіння люмінесценції зростає при введенні в зразки Ce, Sn, As (Zn_2SiO_4) та Li, Sc, Zr, Hf (CaF_2). Це пов'язано з перенесенням енергії крізь зону провідності від електронних уловлювачів на іон активатору.

A.V. Shamshurin, N.P. Efyushina, E.V. Malinka. Decay kinetics of manganese (II) ions luminescence in crystalline phosphors based on Zn_2SiO_4 and CaF_2 . Kinetic properties of Mn^{2+} ions in Zn_2SiO_4 and CaF_2 solid solutions have been investigated. The decay time and the kinetic curve shapes of the phosphors were modified by means of coactivation. The luminescence quenching time was increased when Ce, Sn, As (Zn_2SiO_4) and Li, Sc, Zr, Hf (CaF_2) ions were introduced in the samples. This was associated with the energy transfer through the conduction zone from the electron traps to an activator ion.

Люминесценция иона Mn^{2+} (переход ${}^4T_{1g}({}^4G) \rightarrow {}^6A_{1g}({}^6S)$) наблюдается в зеленой области (490...540 нм) для соединений с координационными числами к.ч. 4 и 8 и в оранжево-красной (570...640 нм) для соединений с к.ч. 6. В качестве зеленой компоненты различных электронно-лучевых трубок (ЭЛТ) используются люминофоры К-35, КЛЗ-25, P1G1, P1, P39 на основе виллемита ($Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$) и К-62 на основе флюорита ($CaF_2:Mn^{2+}(AlF_3)$) [1, 2]. В связи с постоянным возрастанием требований проводится усовершенствование данных материалов, возникают новые области их применения, например, в плоских экранах PDP (plasma display panel) [3]. Актуальными остаются поиски стабильных зеленых кристаллофосфоров для применения в других областях, таких как дозиметрия, радары или плоские электролюминесцентные панели на основе предпробойного механизма свечения.

Кинетика послесвечения иона Mn^{2+} определяется, в первую очередь, сравнительно большой величиной времени жизни τ_e возбужденного уровня ${}^4T_{1g}({}^4G)$ ($10^{-2} \dots 10^{-3}$ с). Соответствующий электродипольный переход запрещен правилами отбора по четности и по спине: не соблюдаются условия $\Delta l = \pm 1$ и $\Delta S = 0$. В кристалле запреты частично снимаются за счет локального нарушения симметрии активатора, отсутствия центра инверсии или благодаря электронно-колебательному взаимодействию. Величина τ_e у фторидов в несколько раз больше, чем у силикатов. Они относятся к классу люминофоров с максимальным временем послесвечения. Единственным объяснением этому, исходя из известных кинетических моделей, можно считать более строгий запрет в соблюдении правил отбора для переходов за счет наличия у локального полиэдра центра инверсии, как у $CaF_2:Mn^{2+}$.

Не менее важным фактором, определяющим кинетику послесвечения, является наличие центров тушения и ловушек, способных временно запастись энергией. Это имеет особое значение при использовании высокоэнергетических методов возбуждения (вакуумного ультрафиолета (ВУФ), катодного, рентгеновского, гамма излучений), которые для этих люминофоров представляют практический интерес. В последнее время наблюдается существенный прогресс в понимании кинетических закономерностей, особенно для люминофоров на основе Zn_2SiO_4 . Изучен ряд соактиваторов, значительно изменяющих форму кривых затухания [4, 5]. Так, кристаллофосфор с мышьяком, который используется в экранах с низкой частотой обновления информации, имеет большую длительность послесвечения, но остаточная люминесценция иногда производит нежелательную подсветку экрана. Добавки Al^{3+}/Li^+ , Gd^{3+}/Li^+ , Cr^{3+} , Cd^{2+} ,

Ba^{2+} , Fe^{2+} и Fe^{3+} к Zn_2SiO_4 приводят к уменьшению послесвечения без существенного снижения яркости люминесценции, что необходимо для PDP-структур. Однако еще не получен зеленый люминофор на основе виллемита, эффективно излучающий при возбуждении в области ВУФ и имеющий длительность послесвечения менее 10 мс при уменьшении яркости до 10 % от начальной.

Цель проведенной работы — изучение кинетики затухания люминесценции центров Mn^{2+} в зеленых кристаллофосфорах в присутствии соактиваторов и их взаимосвязи со структурой и спектральными свойствами. Для этого были выбраны и исследованы люминофоры на основе CaF_2 с добавками Li, Na, Cd, Pb, Sc, Hf, Zr и Zn_2SiO_4 с добавками In, Ce, Sn, As.

Получение исходной шихты на основе CaF_2 с добавками Cd, Pb, Sc, Hf, Zr осуществляли путем смешивания исходных фторидов марки “чда” или “хч”. В случае Li и Na проводили совместное осаждение из азотнокислых растворов плавиковой кислотой и NH_4F . Затем шихту промывали, сушили при 200...300 °С и прокачивали с добавками 1...2 % NH_4F в инертной атмосфере при 900...1050 °С в течение 1...2 ч. Температурные режимы выбирали в соответствии с диаграммой состояния на 50...100° ниже температуры плавления (в зависимости от состава). Это позволило получить однородные образцы твердых растворов и избежать их плавления.

Для синтеза люминофоров на основе Zn_2SiO_4 использовали исходные вещества: ZnO; SiO_2 марок “осч” и “чда” с концентрацией хроморорных примесей менее 10^{-3} масс.%. Активатор вводили, пропитывая образцы раствором $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ или $\text{MnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, затем перетирали шихту со спиртом, сушили и прокачивали в трубчатой печи при температуре 1050...1200 °С на воздухе или в восстановительной атмосфере (закрытый угольный тигель с углеродом) в течение 1...2 ч. При этом получали однофазные образцы с равномерным распределением активатора. Фазовый состав кристаллофосфоров контролировали методом РФА на установке ДРОН-3М (CuK_α — излучение с Ni фильтром).

Катодолюминесцентные свойства исследовали в разборной электронно-лучевой трубке ИО 40.0035 с приставкой для измерения длительности послесвечения. Спектры люминесценции снимали на спектрометре СДЛ-1 с двумя монохроматорами при УФ возбуждении от Хелампы мощностью 1 кВт. Для кинетических измерений при УФ-возбуждении использовали лазер на алюмоиттриевом гранате с неодимом ($\lambda_{\text{возб}}=266$ нм, $t_{\text{имп}}=8...15$ нс). Кинетику рентгенолюминесценции изучали на установке, собранной на основе аппарата УРС-55а.

Форма кривых затухания люминесценции иона Mn^{2+} в кристаллофосфорах на основе виллемита и флюорита зависит от многих параметров (рисунки 1 и 2). Некоторые кинетические кривые чистых $(\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x)_2\text{SiO}_4$ и $\text{Ca}_{1-x}\text{Mn}_x\text{F}_2$, соответствующих твердым растворам замещения, получены при варьировании концентрации активатора и способов возбуждения. Цинк в виллемите занимает две неэквивалентные позиции с тетраэдрическим окружением. Ионные радиусы у Zn — 0,78 Å, Mn — 0,86 Å (для к.ч. 4) [7].

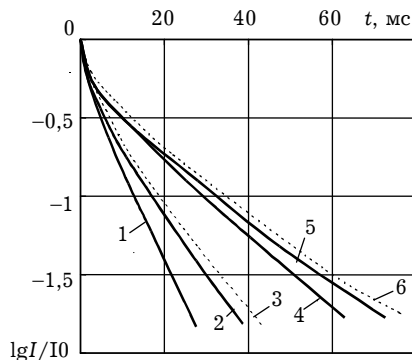


Рис. 1. Кривые затухания люминесценции иона Mn^{2+} в $(\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x)_2\text{SiO}_4$ при возбуждении УФ (1, 4), катодном (2, 5) и рентгеновском (3, 6): $x=0,04$ (1, 2, 3) и $x=0,01$ (4, 5, 6)

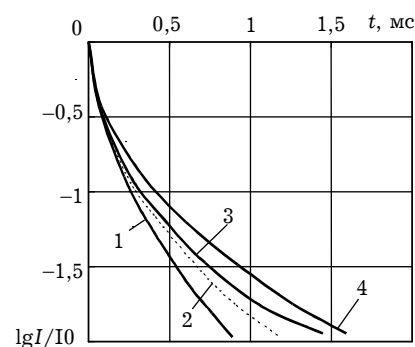


Рис. 2. Кривые затухания люминесценции иона Mn^{2+} в $\text{Ca}_{1-x}\text{Mn}_x\text{F}_2$ при возбуждении УФ (1), катодном (2) ($U=10$ кВ, $j=0,5$ мкА/см²) и рентгеновском (3) ($U=50$ кВ, $i=20$ мА), (4) ($U=50$ кВ, $i=10$ мА)

Они близки, поэтому данные кристаллофосфоры представляют собой твердые растворы замещения, в которых активатор окружен кислородными тетраэдрами с немного отличающимися расстояниями от центрального иона до лиганда. Структуру CaF_2 можно представить

как протяженную кубическую решетку из ионов F^- , половина ячеек которой центрирована ионами кальция. Координационные числа катиона и аниона 8 и 4, соответственно. Ион Mn^{2+} по преимуществу замещает в структуре ион Ca^{2+} (ионный радиус для к.ч. 8 равен 1,07 Å). В решетке имеются также кубические пустоты из ионов фтора.

Форму кривых затухания $(Zn_{1-x}Mn_x)_2SiO_4$ можно описать как сумму двух экспонент: быстрой, с константой 1,5...2 мс и медленной — 12...15 мс. Отклонения от экспоненты в конце затухания слабо выражены и проявляются в основном при жестком возбуждении. У CaF_2 кристаллофосфоров в несколько раз более медленное затухание, а форма кривых близка к экспоненте лишь на самом начальном участке, при возбуждении в области собственных переходов иона активатора и при низкой температуре. В средней части и на заключительных стадиях кривые ближе к гиперболам со степенями 1,6...2. Сложное влияние температуры на процессы поглощения, переноса энергии и испускания, большая чувствительность к наличию примесей, способных создавать ловушки, характерны для обеих систем.

Наблюдаемое эффективное возбуждение люминесценции происходит в полосах переноса заряда: у фторидов при 3,6...3,8 эВ, у виллемита при 3,7...4 эВ. Эти энергии являются пороговыми для активации процессов проводимости. Поэтому при жестком УФ, катодном и рентгеновском возбуждении происходит интенсивная ионизация ионов активатора и перенос энергии на ловушки, чем обусловлено увеличение длительности послесвечения на 10...20 % (рис. 1, кривые 2 — 5; рис. 2, кривые 2 — 4). Кроме того, у флюорита кинетика затухания люминесценции значительно зависит от плотности возбуждения (см. рисунок 2, кривые 3, 4). При увеличении плотности длительность послесвечения уменьшается, но в конце затухания кривые, имеющие разные начальные интенсивности, асимптотически сближаются друг с другом, что связано с механизмом свечения, близким к бимолекулярному. Отличие катодного возбуждения от рентгеновского заключается в том, что последнее проникает глубже в кристаллы, и происходит ионизация атомов основы. На кинетику послесвечения при этом сильное влияние оказывает локальная плотность возбуждения, определяемая энергией рентгеновского кванта (U на трубке) и в меньшей степени количеством квантов (подаваемым током). Кинетика затухания зависит также от времени возбуждения. Для всех CaF_2 кристаллофосфоров добивались выхода на стационарную область возбуждения, что происходило в течение 1...4 с. Сравнимые результаты дают два вида возбуждения при условиях, соответствующих кривым 2, 3 на рисунке 2.

Форма кривых затухания определялась, прежде всего, системой ловушек. Методом термостимулированной люминесценции показано, что флюорит имеет слабые пики с энергиями 0,5...0,7 эВ и интенсивные пики с энергиями ~1,3 эВ и ~2,1 эВ [7]. Количество ловушек значительно зависит от концентрации активатора, при увеличении которой уменьшается доля ловушек средней глубины в пользу более глубоких. У виллемита также имеются ловушки с энергиями ~0,15; ~0,25; ~0,55 и ~0,9 эВ, причем два последних пика интенсивные (особенно с энергией ~0,55 эВ). При изучении особенностей кинетики и процессов миграции энергии с участием ловушек для виллемита использовались модели, включающие квантовомеханическое понятие туннельной рекомбинации локализованных электронов с ионизированными центрами люминесценции или с пустыми ловушками. Для $Zn_2SiO_4:Mn(As)$ рассматривали модель, описывающую рекомбинацию в рамках диффузного движения электронов от ловушек к центрам свечения, происходящую в результате межловушечного туннелирования и термической эмиссии электронов в зону проводимости [5]. Модели, включающие различные виды туннелирования, не охватывают всего многообразия процессов, влияющих на кинетику послесвечения в кристаллах виллемита и флюорита.

У Zn_2SiO_4 наблюдается существенная зависимость длительности затухания от концентрации активатора (см. рисунок 1). С точки зрения интенсивности свечения, оптимальные концентрации марганца зависят от энергии возбуждения и находятся вблизи 0,8...1,2 мольн.% при высокоэнергетичном возбуждении (в том числе и ВУФ) и 1,2...2 мольн.% при возбуждении в области собственных полос поглощения (рис. 3, кривые 1 и 2). Таким образом, оптимальные концентрации Mn зависят от области применения данных материалов (типа возбуждения). Для их определения нужно учитывать не только максимальную интенсивность свечения, но и длительность послесвечения. За счет того, что температурное тушение люминесценции у $Zn_2SiO_4:Mn$ начинает заметно сказываться при высоких

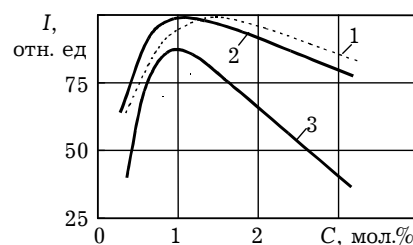


Рис. 3. Концентрационная зависимость люминесценции иона Mn^{2+} в Zn_2SiO_4 (1, 2) и CaF_2 (3), возбуждение — УФ (1); рентгеновское (2, 3)

концентрациях активатора (5 и более мольн. %) и для PDP структур требуется наименьшая длительность послесвечения, удается достичь компромисса между интенсивностью свечения и τ_e при концентрациях 1,5...2 мольн. % Mn. Для объяснения влияния на кинетику концентраций активатора предложена модель, которая при селективном возбуждении виллемита в полосе 450 нм, соответствующей первому возбужденному уровню, подтверждает, что наряду с обычным концентрационным тушением, может наблюдаться образование пар [Mn — Mn] [3]. Обменное взаимодействие спинов атомов в парах приводит к существенному изменению τ_e . У CaF₂ таких резких концентрационных влияний на кинетику затухания не наблюдалось. Концентрационное тушение наступало раньше (см. рисунок 3). При этом в образцах появлялись центры окрашивания, что указывало на более легкое окисление ионов Mn²⁺ до Mn³⁺ и Mn⁴⁺. Однако наличие кубических пустот в решетке флюорита, которые могут занимать ионы активатора, позволяет предположить возможность образования пар [Mn — Mn] для концентрации марганца выше 1,5...2 мольн. %.

Изучен ряд ионов, влияющих на систему ловушек в CaF₂ и Zn₂SiO₄ (см. таблицу). Анализ данных таблицы показывает, что вводимые ионы существенно изменяют длительность послесвечения. Так, добавки Ce и Sn к виллемиту позволяют увеличить яркость при катодном и рентгеновском возбуждении (образцы 5 и 6). Они могут найти применение для изготовления бессеточных экранов дисплеев. Для PDP-панелей целесообразно использовать материалы с повышенной концентрацией Mn и индием (образец 2), которые дают минимальную длительность при небольшом снижении интенсивности свечения. Для CaF₂:Mn²⁺ возможно увеличение яркости и длительности послесвечения при использовании следующих соактиваторов: LiF, ScF₃, ZrF₄ и HfF₄ (образцы 9, 13 — 15). Данные кристаллофосфоры рекомендуются использовать в экранах радаров. Присутствие же Na, Cd и Pb приводит к гашению люминесценции и уменьшению длительности послесвечения (образцы 10 — 12).

Люминесцентные характеристики образцов при оптимальной концентрации активатора и соактиватора

№ п/п	Основа	Соактиватор	Концентрации		Возбуждение	λ , нм	I, отн. ед.	Длительность послесвечения, мс	
			Mn, мол.%	Соактиватор масс.%				e, мс	10 %, мс
1	Zn ₂ SiO ₄		0,8		УФ	522	100	8	26
2	Zn ₂ SiO ₄	In	1,4	0,02	УФ	526	90	4	9
3	Zn ₂ SiO ₄		0,8		КЛ	522	100	9	28
4	Zn ₂ SiO ₄	As	0,4	0,02	КЛ	520	102	11	56
5	Zn ₂ SiO ₄	As; Sn	0,4	0, 01; 0,025	КЛ	520	108	10	29
6	Zn ₂ SiO ₄	As; Ce	0,4	0, 01; 0,15	КЛ	520	115	10	28
7	CaF ₂		1		КЛ	490	100	51	258
8	CaF ₂		1		РЛ	490	100	53	260
9	CaF ₂	LiF	0,8	0,5	РЛ	490	104	64	292
10	CaF ₂	NaF	0,8	0,5	РЛ	490	96	50	245
11	CaF ₂	PbF ₂	0,8	1	РЛ	495	98	45	227
12	CaF ₂	CdF ₂	0,8	1	РЛ	495	98	45	227
13	CaF ₂	ScF ₃	0,8	0,5	РЛ	490	108	65	295
14	CaF ₂	ZrF ₄	0,8	3	РЛ	496	104	66	308
15	CaF ₂	HfF ₄	0,8	3	РЛ	498	103	66	302

В заключение отметим, что, несмотря на большое количество кинетических моделей и их теоретическую обоснованность, каждая модель имеет ограниченное применение. Полезность большинства из них не вызывает сомнения. С их помощью вводятся в практику исследования новые понятия и явления, исследуются более глубоко и всесторонне сложные процессы, происходящие в кристаллах.

Литература

1. Марковский Л.Я., Миронов И.А., Казанкин О.Н. Неорганические люминофоры. — Л.: Химия, 1975. — 192 с.
2. Свиридова Д.Т., Свиридова Р.К., Смирнов Ю.Ф. Оптические спектры ионов переходных металлов в кристаллах. — М.: Наука, 1976. — 267 с.

-
3. E. van der Kolk. VUV phosphors for lamp and display application. — Amsterdam: Elsevier, 2001. — 198 с.
 4. Influence of electron traps on the phosphorescence of $Zn_2SiO_4:Mn$ / Dave D. B., Takamori T., Chang I. F. and others // J. Luminescence. — 1981. — Vol. 24/25. — P. 317 — 320.
 5. Diffuse model of electron-hole recombination in $Zn_2SiO_4:(Mn, As)$ phosphors / Robbins D. J., Caswell N. S., Avouris Ph. and others // J. Electrochem. Soc. — 1985. — Vol. 132, № 11. — P. 2784 — 2793.
 6. Бокий Г.Б. Кристаллохимия. — М.: Наука, 1971. — 400 с.
 7. Some observations regarding the effects of background rare-earth impurities on the thermoluminescence and optical absorption of $CaF_2:Mn$ / McMasters D.W., Jassemnejad B., McKeever S.W.S. // J. Phys. D: Appl. Phys. — 1987. — Vol. 20. — P. 1182 — 1190.

Поступила в редакцию 5 июня 2003 г.