

УДК 539.21

ТУШЕНИЕ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ КРИСТАЛЛОФОСФОРОВ АТОМАРНЫМ КИСЛОРОДОМ.

Ч. 1. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

С.Х. Шигалугов*, Ю.И. Тюрин, Н.Д. Толмачева

* Норильский индустриальный институт

E-mail: effi@norcom.ru

Томский политехнический университет

E-mail: tyurin@fnsm.tpu.edu.ru

Изучено тушение примесной фотолюминесценции (ФЛ) атомами кислорода у кристаллофосфоров с дефицитом решеточного кислорода. Наблюдается падение на 1–2 порядка интенсивности люминесценции при экспонировании люминофоров даже небольшими ($10^5 \dots 10^6 \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$) потоками атомарного кислорода.

В наибольшей степени эффект тушения выражен у дисперсных порошкообразных кристаллофосфоров в условиях воздействия атомами O при повышенной ($T > 700 \text{ K}$) температуре. После охлаждения люминофора ($\leq 300 \text{ K}$) информация о воздействовавшей кислородосодержащей атмосфере, «записанная» в остаточной интенсивности ФЛ, может длительное время сохраняться в неизменном виде.

Введение

Обычно твердые тела находятся во взаимодействии с кислородом или кислородосодержащими частицами, обладающими широким спектром воздействий на его поверхность. Такие воздействия во многом определяют поведение тонкопленочных и слоистых материалов, современных наноразмерных структур, лазеров с кислородосодержащей рабочей средой, низкоорбитальных космических и сверхзвуковых летательных аппаратов. Поверхность активно участвует в процессах адсорбции, десорбции, диссоциации, диффузии, рекомбинации газовых частиц, дефектообразования и росте кристаллической решетки.

В число наиболее эффективных методов контроля состояний и микропроцессов на поверхности в присутствии газовых частиц входят люминесцентные методы. В работе показано, что активные кислородосодержащие частицы, в частности атомы O, могут существенно влиять на люминесценцию твердых тел, возбуждаемую традиционными способами, например, светом в видимой и УФ частях спектра, и изучено стимулирующее и тушащее влияние кислородосодержащих газовых сред на люминесценцию твердых тел.

Результаты исследований максимально ориентированы на практическое применение: на получение параметров адсорбции, десорбции, диссоциации, рекомбинации, диффузии и встраивания в решетку кислородосодержащих частиц с участием поверхности твердых тел; на разработку новых люминесцентных газоаналитических методик, обладающих высокой чувствительностью и избирательностью определения примесей в газах; на выработку рекомендаций по условиям синтеза и подготовки к эксплуатации оптимальных люминофоров для газоплазменных индикаторных приборов и панелей; на уточнение механизмов вредного воздействия атомарного кислорода на поверхность и приповерхностных свечений низкоорбитальных космических летательных аппаратов (КЛА).

1. Спектрально-кинетические закономерности тушения

Эффект тушения фотолюминесценции внедренными атомами кислорода первоначально обнаружен на образце $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Bi}^{3+}$, рис. 1. Для выяснения механизма и общих закономерностей тушения проведены исследования на других Y_2O_3 -фосфорах с хорошо изученной структурой электронных переходов в процессах фотовозбуждения и люминесценции: $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+}$ и $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$; и на фосфоре со сходной кристаллической решеткой $\text{Sc}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$. Отметим общие закономерности тушения фотолюминесценции атомарным кислородом.

1. Молекулы O_2 , CO_2 , CO , H_2O , N_2 , N_2O и атомы He, Ne, Ar, Xe не влияют на интенсивность ФЛ. Заметное тушение наблюдается только в диссоциированных ВЧ-разрядом или термоллизом кислородосодержащих газов O_2 , N_2O , CO_2 , воздух, рис. 1, 2.

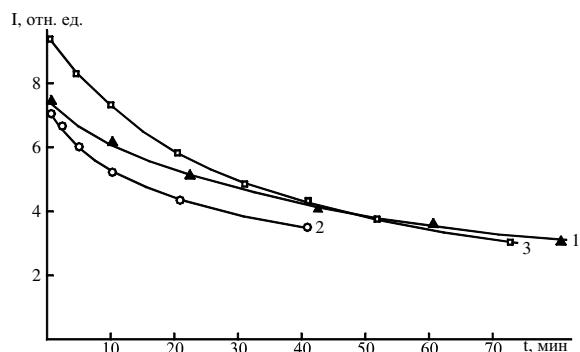


Рис. 1. Тушение фотолюминесценции $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Bi}^{3+}$ атомами кислорода, получаемыми пиролитически — диссоциацией N_2O (кривые 1, 2) и O_2 (кривая 3) на нагретой Rh-ленте (1, 2 — $T_{\text{Rh}}=1500 \text{ K}$, 3 — $T_{\text{Rh}}=1600 \text{ K}$). Температура образца 550 K (2) и 600 K (1, 3). ▲, ○, □ — расчёт, табл. 1в [1]

2. Скорость тушения интенсивности ФЛ тем выше, чем выше температура образца (рис. 3), концентрация атомов O в газовой фазе (рис. 1, 2) и концентрация атомов активатора.
3. Тушение происходит независимо от наличия или отсутствия фотовозбуждения образца.

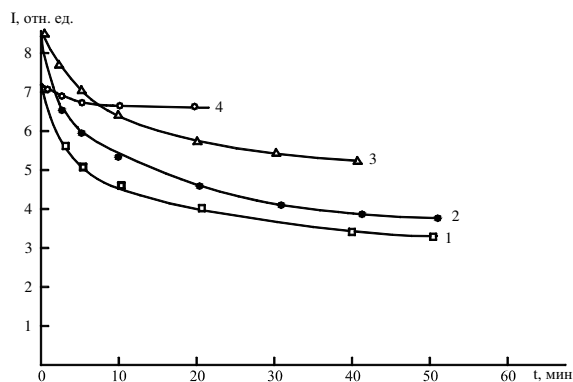


Рис. 2. Тушение ФЛ $Y_2O_3:Bi^{2+}$ атомами кислорода, получаемыми в ВЧ-разряде диссоциацией N_2O (кривая 1), O_2 (кривая 2), воздуха (кривая 3), CO (кривая 4). Экспериментальные условия и расчётные данные приведены в табл. 3 [1]. (□, △, ●, ○ – расчёт)

4. Тушение обратимо. Полного восстановления первоначального уровня интенсивности ФЛ можно достичь длительным высокотемпературным прогревом при $T > 600$ К (рис. 4, 5) люминофоров в вакууме или атмосферах, не содержащих атомов кислорода.

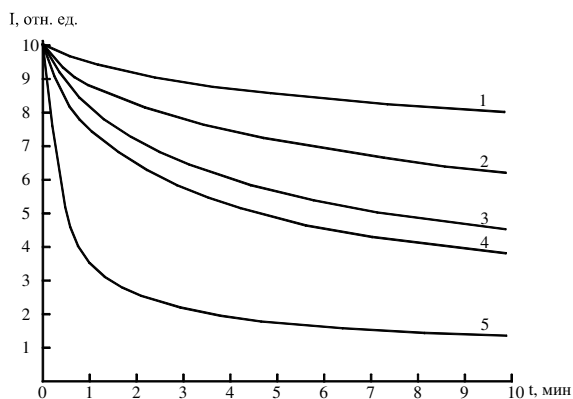


Рис. 3. Тушение интенсивности фотолюминесценции $Y_2O_3:Eu^{3+}$ (8 мол. %) потоком атомов кислорода плотностью $j_0=1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ при различных температурах образца: 1) 673; 2) 723; 3) 748; 4) 773; 5) 798 К

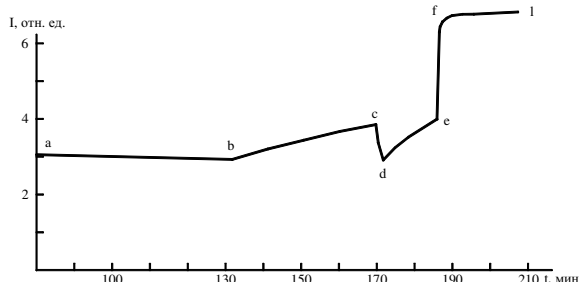


Рис. 4. Кинетическая кривая роста интенсивности ФЛ $Y_2O_3:Bi$ (участки b l) после отключения (точка b) атомов O над образцом: a b – окончание участка тушения (кривой 2 на рис. 2) при 600 К, b-c – рост при 600 К, c d – резкий нагрев образца до 750 К, d e – рост при $T=750$ К, e-f – резкое охлаждения образца до $T=600$ К, f l – $T=600$ К

Фосфоры $Y_2O_3:Tb$ и $Y_2O_3:Bi$ обладают эффектом «памяти»: охлажденные до 20 °С они длительное время ($> 10^3$ ч при выдержке образцов на воздухе) сохра-

няют информацию о полученной «дозе» атомов кислорода по величине уменьшения интенсивности ФЛ относительно первоначального уровня, существенно различное в различных полосах излучения, рис. 6, 7.

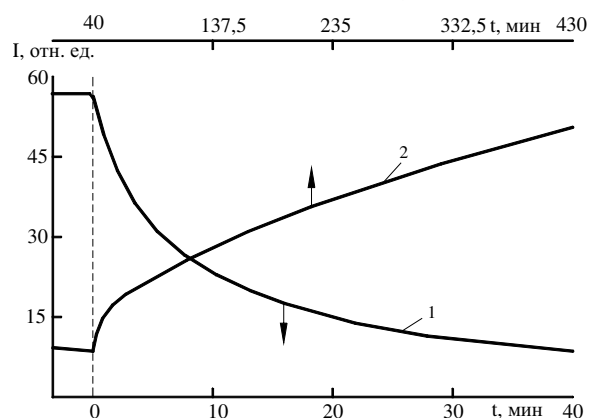


Рис. 5. Динамика ФЛ в кислороде: 1) тушение фотолюминесценции $Y_2O_3:Eu$ (8 мол. %) атомами кислорода при 775 К, $j_0=1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$; 2) восстановление при давлении 10^{-5} Па, 775 К. $\lambda_{\text{возб.}}=262 \text{ нм}$, $460 \text{ нм} < \lambda_{\text{изл.}} < 640 \text{ нм}$

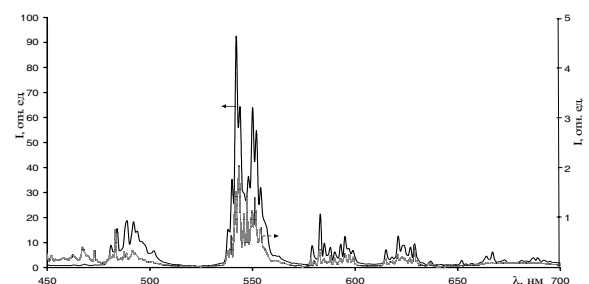


Рис. 6. Спектр фотолюминесценции образца $Y_2O_3:Tb$ (8 мол. %) при возбуждении УФ излучением 300 нм: 1) на исходном образце ($T_0=293$ К); 2) на образце ($T_0=293$ К) после тушения атомами кислорода $j_0=1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ в течение 2 ч 45 мин при 700 К. Регистрация: дифракционный монохроматор МДР-206 (щели 0,05 мм), фотоприёмник Hamamatsu photon counting head H7467-01 (режим счёта фотонов)

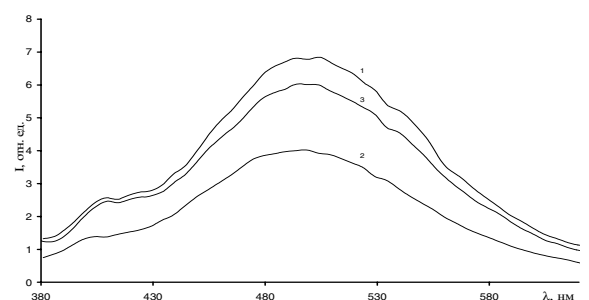


Рис. 7. Спектр фотолюминесценции образца $Y_2O_3:Bi$ (0,01 мол. %) при возбуждении УФ-излучением 315 нм: 1) на исходном образце ($T_0=293$ К); 2) на образце ($T_0=293$ К) после тушения атомами кислорода $j_0=1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ при 700 К в течение 2,5 ч и последующего охлаждения до $T_0=293$ К; 3) на образце ($T_0=293$ К) после частичного восстановления атомами водорода $j_H=1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ при 700 К в течение 2 ч и последующего охлаждения до 293 К

У фосфоров $Y_2O_3:Eu^{3+}$ и $Sc_2O_3:Eu^{3+}$ тушение выражено слабее: при охлаждении до до 20 °С после экспонирования атомами O в нагретом состоянии,

люминофоры $Y_2O_3:Eu^{3+}$ и $Sc_2O_3:Eu^{3+}$ обнаруживают небольшое (на 5...10 %) падение интенсивности ФЛ. Однако будучи нагретыми до $T \geq 700$ К, они явно проявляют эффект тушения ФЛ (рис 8, 9), особенно это касается $Y_2O_3:Eu^{3+}$ (рис. 8).

Значительная величина тушения люминесценции при объёмном возбуждении, долговременной характер и монотонность в температурной зависимости тушения, способность “потушенных” образцов длительно сохранять информацию о полученной “дозе” атомов О – все это свидетельствует о контролируемом диффузией атомов О тушении люминесценции в процессах интеркомбинационной конверсии при сближении атомов кислорода с центрами свечения в приповерхностной области и в объёме люминофора. Спектроскопические исследования эффекта тушения также подтвердили этот вывод.

Обсудим результаты этих исследований.

$Y_2O_3:Tb^{3+}$. Для кристаллофосфоров, активированных Tb^{3+} характерно внутрицентровое фотовозбуждение в широкой ультрафиолетовой полосе $4f-5d$ иона Tb^{3+} в области 200...300 нм [2, 3]. По нашим данным максимум полосы возбуждения $Y_2O_3:Tb$ (8 %) лежит вблизи 290 нм (34500 см^{-1}). Спектр излучения поликристаллического $Y_2O_3:Tb^{3+}$ детально изучен в [4]. Как и в указанной работе, при фотовозбуждении нами наблюдались ($\lambda_{\text{возб}}=290$ нм) четыре наиболее интенсивные группы линий в сине-зеленой (4792...5062 Å), зеленой (5370...5634 Å), желто-оранжевой (5779...5993 Å) и оранжево-красной (6148...6367 Å) областях спектра излучения, рис 6. Эти группы принадлежат Tb^{3+} -центрам с симметрией C_2 в кубической решетке Y_2O_3 и идентифицированы в [4] как переходы между штарковскими подуровнями расщепленного кристаллическим полем решетки Y_2O_3 самого нижнего возбужденного состояния 5D_4 и четырех состояний основного мультиплета 5F_J ($J=3, 4, 5, 6$) иона Tb^{3+} . Наиболее интенсивная группа линий 5779...5993 Å принадлежит переходам между подуровнями 3D_4 и 7F_5 ; группа 5779...5993 Å переходам $^3D_4 \rightarrow ^7F_5$; группа 6148...6367 Å – переходам $^3D_4 \rightarrow ^7F_3$; а в группе 4792...5062 Å кроме основного перехода $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$ могут присутствовать линии переходов $^5D_{1,0} \rightarrow ^7F_{0,1}$ и $^5D_3 \rightarrow ^7F_0$.

В [5] проведен анализ температурной зависимости линий переходов Tb^{3+} в Y_2O_3 и сделаны следующие выводы. На температурную зависимость интенсивности линий излучения оказывают влияние два конкурирующих процесса: 1) температурное тушение; 2) переселение части электронов с нижних штарковских компонент излучательного уровня 5D_4 на верхние (всего 9 компонент). Монотонное убывание интенсивности с температурой наблюдается для линий, которые соответствуют переходам с нижних трех подуровней состояния 5D_4 . Линиям, интенсивности которых имеют экстремум (максимум) в температурной зависимости, сопоставляются переходы с середины (4 и 5 подуровни) полосы разрешенных энергий возбужденного уровня 5D_4 . Наконец, линии, интенсив-

ность которых монотонно растет с увеличением температуры в интервале от 77 до 300 К, принадлежат переходам с верхних (6, 7, 8, 9) подуровней 5D_4 .

Такая интерпретация происхождения линий излучения иона Tb^{3+} в матрице Y_2O_3 находится в согласии с нашими результатами по исследованию степени тушения атомарным кислородом интенсивности наиболее характерных линий ФЛ данного кристаллофосфора.

Кристаллическая решетка Y_2O_3 содержит большое число точечных дефектов, в частности анионных вакансий (лишь 2/3 анионных узлов в элементарной ячейке заняты ионами O^{2-}) [6, 7], поэтому она должна предоставлять большие возможности для термостимулированной диффузии нейтральных атомов кислорода по анионным вакансиям. В таком случае, атомы кислорода, проникая вглубь решетки и приближаясь на расстояния порядка межатомного к ионам Tb^{3+} , могут создавать локальные энергетические уровни атомов $O(P)$, сильно коррелирующие с уровнями 5D_4 и 7F_J ионов Tb^{3+} . При этом появляется канал для эффективной безызлучательной релаксации, в первую очередь, верхних штарковских компонент возбужденного уровня 5D_4 .

Действительно, анализ тушения отдельных линий в спектре ФЛ $Y_2O_3:Tb^{3+}$ после длительного (2,5 ч) экспонирования образца атомарным кислородом ($j_0=5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$) при 700 К с последующим охлаждением до исходной (295 К), показал сильную зависимость величины остаточного тушения I_0/I (I_0 – интенсивность ФЛ исходного образца; I – образца после тушения при $T=295$ К) от положения штарковского подуровня N в состоянии 5D_4 . Наиболее сильно (в 60...70 раз) «гасятся» переходы с высоколежащих подуровней с $N=9$ по $N=6$, несколько меньше (40...30 раз) – переходы с промежуточных 5 и 4-подуровней и наименее всего (20...25 раз) – переходы с первых трех нижних подуровней, таблица.

Таким образом, данный метод тушения ФЛ может быть применен для идентификации структуры электронных переходов в решетках с большой концентрацией атомных анионных вакансий.

$Y_2O_3:Eu^{3+}$ и $Sc_2O_3:Eu^{3+}$. Возбуждение фотолюминесценции в этих, во многом сходных по спектроскопическим параметрам соединениях, связывается с интенсивным поглощением света в широкой полосе переноса заряда (ППЗ) $Eu^{3+}(O_n^{-2n})-Eu^{2+}(O_n^{-2n+1})$ в области длин волн 230...290 нм [8–12]. В наших экспериментах наблюдался существенный сдвиг максимума полосы фотовозбуждения Eu^{3+} в Y_2O_3 в длинноволновую область с 240 до 265 нм при нагревании образца с 295 до 700 К. Этот факт, описанный ранее в [13], объясняет необычную зависимость интенсивности ФЛ $Y_2O_3:Eu^{3+}$ от температуры при возбуждении коротковолновым излучением ртутной лампы: $Y_2O_3:Eu^{3+}$ – единственный известный фосфор, яркость которого растет с температурой вплоть до 800 °С. Сюда нужно добавить, что оптимальными, с точки зрения квантового выхода ФЛ, являются образцы $Y_2O_3:Eu^{3+}$ с высо-

ким (до 10 %) содержанием активатора [14]. По указанным причинам $Y_2O_3:Eu^{3+}$ (5...10 %) – наиболее приемлемый кристаллофосфор для исследования спектральных и кинетических закономерностей тушения люминесценции атомами кислорода при высоких температурах.

Таблица. Значения относительного тушения интенсивности ФЛ $Y_2O_3:Tb$ (8 мол. %) атомами кислорода для идентифицированных излучательных переходов в ионе Tb^{3+}

Излучательный переход	Длина волны излучения, Å	Номер старковского подуровня 5D_4	Величина относительного тушения I_0/I
$^5D_4 \rightarrow ^7F_5$	5437 и 5434	1	22
$^5D_4 \rightarrow ^7F_6$	4942	1	22
$^5D_4 \rightarrow ^7F_6$	4836	1	21
$^5D_4 \rightarrow ^7F_5$	5430 и 5427	2	20
$^5D_4 \rightarrow ^7F_3$	6286	3	24
$^5D_4 \rightarrow ^7F_4$	5974 и 5971	3	22
$^5D_4 \rightarrow ^7F_3$	6266	4 – 5	39
$^5D_4 \rightarrow ^7F_4$	5799	4 – 5	43
$^5D_4 \rightarrow ^7F_5$	5410	4 – 5	30
$^5D_4 \rightarrow ^7F_6$	4806	4 – 5	35
$^5D_4 \rightarrow ^7F_3$	6174	6 – 9	51
$^5D_4 \rightarrow ^7F_3$	6148	6 – 9	50
$^5D_4 \rightarrow ^7F_4$	5946	6 – 9	51
$^5D_4 \rightarrow ^7F_4$	5822	6 – 9	68
$^5D_4 \rightarrow ^7F_4$	5784	6 – 9	62
$^5D_4 \rightarrow ^7F_5$	5379	6 – 9	54

Спектр фотолюминесценции $Y_2O_3:Eu^{3+}$ хорошо изучен и систематизирован [15–18]. Основные излучательные переходы принадлежат локальным центрам Eu^{3+} в позиции C_2 решетки Y_2O_3 с уровня 5D_0 (энергия $17215,8 \text{ см}^{-1}$) на уровни 7F_2 ($1379,0; 906,4; 858,9 \text{ см}^{-1}$), 7F_1 ($543,3; 359,5; 199,4 \text{ см}^{-1}$) и 7F_0 (0 см^{-1}). Этим переходам можно сопоставить, по нашим измерениям, длины волн (Å) излучения, соответственно, 6312, 6136, 6114, 5997, 5931, 5874, 5801, рис. 7, 8. Переход $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ в центре Eu^{3+} с симметрией S_6 (максимум при 5823 Å по данным [15]) нами не идентифицирован.

На рис. 8 и 9 представлены спектры ФЛ образцов $Y_2O_3:Eu^{3+}$ и $Sc_2O_3:Eu^{3+}$ до и после тушения люминесценции атомарным кислородом. В $Y_2O_3:Eu^{3+}$ (8 мол. %) при температуре 773 K в потоке атомов кислорода плотностью $5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ происходит значительно быстрое тушение (\sim в 3,5 раза за 10 мин) суммарной интенсивности ФЛ во всем спектре излучения, однако в желтой области (линия 5874 Å в переходе $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$) тушение выражено наиболее сильно – в 3,9 раза, в оранжевой (линия 6114 Å перехода $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$) – несколько меньше (3,7 раза), а в красной (6332 Å в $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$) еще меньше (3,3 раза).

В $Sc_2O_3:Eu^{3+}$ тушение ФЛ атомами O происходит намного слабее, но излучательные переходы имеют сходную с $Y_2O_3:Eu^{3+}$ структуру при общем небольшом сдвиге в низкочастотную область спектра, рис. 7, 9. Однако, в отличие от $Y_2O_3:Eu^{3+}$, в длинноволновом мультиплете $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ доминируют только две линии 6358 и 6119 Å , а в более коротковол-

новой части спектра дополнительно присутствуют слабовыраженные максимумы при 5984 и 5832 Å . Последние максимумы можно приписать, по аналогии с интерпретацией для $Y_2O_3:Eu^{3+}$, магнитным дипольным переходом $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ центра Eu^{3+} с симметрией S_6 в решетке Sc_2O_3 .

Тушение люминесценции $Y_2O_3:Eu^{3+}$ и $Sc_2O_3:Eu^{3+}$ атомарным кислородом, наиболее вероятно, связано с увеличением эффективности безызлучательных потерь энергии возбуждения за счет сильной корреляции (перекрывания) полосы переноса заряда $Eu^{3+}-O^{2-}$ и уровня атома O(3P) при диффузионном сближении атомов кислорода с ионами европия в решетках данных кристаллофосфоров. В $Y_2O_3:Eu^{3+}$ этому способствует смещение полосы переноса заряда в сторону более низких энергий с ростом температуры. В Sc_2O_3 не наблюдается сдвига максимума полосы возбуждения ФЛ в низкочастотную область при нагревании образца до значений температуры эффективной диффузии атомов кислорода $T > 700 \text{ K}$ (т.е. снижения положения ППЗ до уровня внедренных атомов O), что и объясняет сравнительно малую величину тушения ФЛ в этом фосфоре.

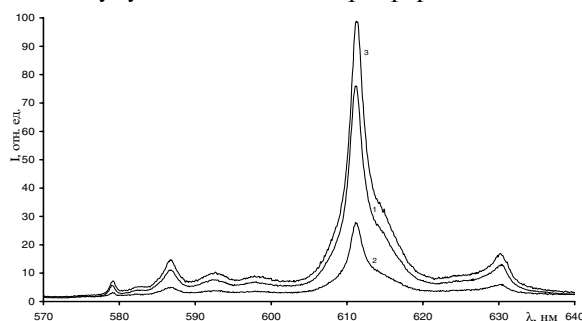


Рис. 8. Спектр фотолюминесценции $Y_2O_3:Eu^{3+}$ (8 мол. %): 1) исходного образца при давлении 10^{-5} Па ; 2) после тушения ФЛ атомарным кислородом $j_0=1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$; 3) после восстановления ФЛ атомарным водородом $j_H=1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$. Температура образца 775 K . Возбуждение – Хе-лампа, линия 262 нм . Регистрация: монохроматор МДР-206 (щели $0,03/0,03 \text{ мм}$), фотоприемник Hamamatsu H7467 01 (режим счёта фотонов)

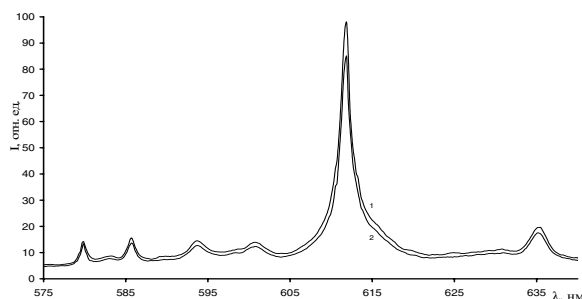


Рис. 9. Спектр фотолюминесценции образца $Sc_2O_3:Eu$ (9 мол. %) при 620 K : 1) исходного образца; 2) после экспонирования атомами O (35 мин при 620 K , $j_0=5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$); Возбуждение – Хе-лампа, линия 365 нм . Регистрация: монохроматор МДР-206 (щели $0,06/0,06 \text{ мм}$), фотоприемник Hamamatsu H7467 01 (режим счёта фотонов)

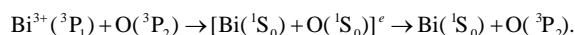
На рис. 10 схематически показаны процессы возбуждения и тушения люминесценции через по-

лосу переноса заряда (1) и уровень сближенного с ионом Eu^{3+} атома кислорода (2) в модели конфигурационных кривых.

Акту фотовозбуждения Eu^{3+} соответствует переход $a \rightarrow b$ в ППЗ. Безызлучательная релаксация $b \rightarrow c$ приводит ППЗ к минимуму энергии. Далее (или попутно) происходит безактивационный перенос энергии на излучательный уровень ${}^5\text{D}_0$, с которым конкурирует переход $c \rightarrow d$ на уровень введенного атома кислорода 2. С уровня ${}^5\text{D}_0$ происходят излучательные переходы (люминесценция), а с уровня 2 – безызлучательные переходы (тушение) на нижние ${}^7\text{F}$ – уровни иона Eu^{3+} .

$\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$. Эффективный фотолуминофор $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ получил применение, наряду с $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$, в неоновых лампах и газоразрядных индикаторах ввиду высокой светоотдачи и радиационной стойкости [19]. Спектр возбуждения и люминесценции этого фосфора подробно исследован в [20–22]. Начало межзонного возбуждения по данным [22] находится в области 5,5...5,7 эВ. В области же между 3 и 4 эВ, согласно [20, 21] и нашим данным располагается интенсивная полоса внутрицентрового возбуждения ионов Bi^{3+} . Спектр ФЛ $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Bi}^{3+}$ в видимой области (рис. 10) содержит две широкие полосы с максимумами вблизи 409 и 503 нм, принадлежащие согласно [20], ионам Bi^{3+} в позициях соответственно, S_6 и C_2 решетки Y_2O_3 . Таутометрические измерения [20] позволили интерпретировать излучение в зеленой области (503 нм) и синей области (409 нм), как переход в ионе Bi^{3+} с возбужденного уровня ${}^3\text{P}_1$ на основной ${}^1\text{S}_0$ со временем жизни τ возбужденного состояния, соответственно 0,5 и 0,2 мкс при температуре 295 К.

Поскольку люминофор $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Bi}$ подвержен сильному концентрационному тушению [20], то нами изучался образец со сравнительно низким содержанием активатора – 0,1 мол. % Bi в Y_2O_3 . Данный образец проявлял те же кинетические закономерности при тушении ФЛ атомами кислорода в нагретом состоянии, что и другие Y_2O_3 -фосфоры, однако, в отличие от $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$, будучи охлажденным, так же как $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Tb}$, обладал эффектом «памяти» – значительной величиной остаточного тушения. Для зеленой полосы излучения величина отношения интенсивности I_0 на длине волны 503 нм исходного образца при 295 К к интенсивности I после 2,5 ч экспонирования образца потоком атомов O плотностью $j_0 = 5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ при 700 К и последующего охлаждения до 295 К составила $I_0/I = 1,8$. Остаточное тушение для фиолетовой полосы на длине волны 410 нм оказалось существенно больше – $I_0/I = 2,5$. Это связано, по-видимому, с различием времени жизни возбужденных состояний иона Bi^{3+} в позициях C_2 и S_6 решетки и, как следствие, более сильному тушащему влиянию введенных атомов кислорода на магнитно-дипольный переход ${}^3\text{P}_1 \rightarrow {}^1\text{S}_0$ в ионе Bi^{3+} , изовалентно замещающем Y^{3+} с симметрией S_6 в решетке Y_2O_3 . Тушение возбужденных состояний Bi кислородом, вероятно связано с явлением интеркомбинационной конверсии [23]:



На рис. 11 показана схема безызлучательных переходов между состояниями $\text{Bi}^{3+} ({}^3\text{P}_1)$ и $\text{Bi}^{3+} ({}^1\text{S}_0)$.

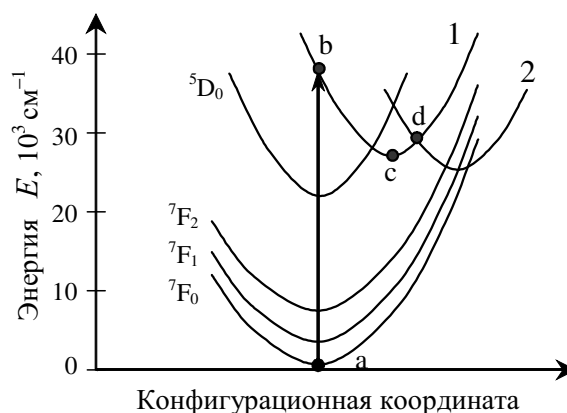


Рис. 10. Конфигурационно-координатная диаграмма 4f-состояний, полосы переноса заряда: 1) Eu^{3+} и 2) введенного атома O в Y_2O_3

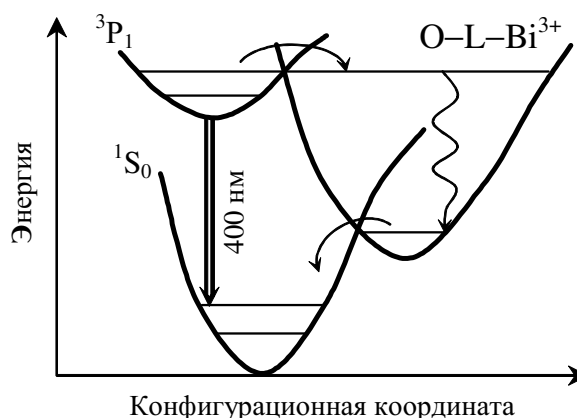


Рис. 11. Схема переноса энергии между термами ${}^3\text{P}_1$ и ${}^1\text{S}_0$ иона

Характерной особенностью спектров люминесценции всех изучавшихся кристаллофосфоров является небольшой сдвиг максимумов полос (линий) излучения в коротковолновую область после тушения ФЛ атомами O . Для максимумов линейчатых спектров ионов редкоземельных активаторов Tb^{3+} и Eu^{3+} сдвиг незначителен – 2...5 Å (переходы в хорошо экранированной 4f-оболочке), а для излучения иона Bi^{3+} в Y_2O_3 сдвиг выражен намного более явно – примерно на 50 Å для зеленой и синей полос люминесценции. Коротковолновый сдвиг можно связать с повышением симметрии окружения ионов активатора при заполнении анионных вакансий диффундирующими атомами кислорода. Действительно, такое предположение находит естественное подтверждение для $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Bi}$, в спектре ФЛ которого одному и тому же переходу ${}^3\text{P}_1 \rightarrow {}^1\text{S}_0$ иона Bi^{3+} в позиции с более высокой симметрией S_6 соответствует более коротковолновое излучение (полоса 409 нм), чем в позиции с менее высокой симметрией C_2 (полоса 503 нм).

Выводы

1. Обнаружено и исследовано спектрально-кинетическими методами тушение фотолуминесценции кристаллофосфоров в атомарном кислороде.
2. Эффект тушения наиболее выражен у люминофоров с дефицитом решеточного кислорода — Y_2O_3 и Sc_2O_3 -фосфоров.
3. Скорость и величина тушения увеличиваются с ростом плотности потока атомов кислорода в

газовой фазе, концентрации ионов активатора в решетке образца и температуры образца.

4. На основе спектроскопических данных сделан вывод о сильной корреляции излучательных переходов в ионах активатора с уровнями вошедших в решетку Y_2O_3 или Sc_2O_3 атомов кислорода. Высказано предположение, что тушение примесной люминесценции происходит по механизму интеркомбинационной конверсии при участии диффузионно внедренных атомов кислорода.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Стыров В.В., Тюрин Ю.И. Неравновесные хемозффекты на поверхности твердых тел. — М.: Энергоатомиздат, 2003. — 507 с.
2. Blasse G., Bril A. Investigations of Tb^{3+} -activated phosphors // Philips Res. Repts. — 1967. — V. 22. — № 5. — P. 481–504.
3. Hoshina T. $4f-5d$ excitation energy of Tb^{3+} in solids // J. Chem. Phys. — 1969. — V. 50. — № 12. — P. 5158–5162.
4. Левшин В.Л., Максимова Н.Д. Спектр излучения Tb^{3+} в Y_2O_3 // Оптика и спектроскопия. — 1969. — Т. 27. — № 4. — С. 631–634.
5. Левшин В.Л., Максимова Н.Д., Астахов А.В. Температурные зависимости интенсивностей линий Tb^{3+} в Y_2O_3 // Оптика и спектроскопия. — 1970. — Т. 28. — № 6. — С. 1159–1163.
6. Ормонт Б.Ф. Структуры неорганических веществ. — М.-Л.: ГИТТЛ, 1950. — 968 с.
7. Вайнер В.С., Вейнгер А.И. Исследование образования и превращений точечных дефектов в монокристаллах Y_2O_3 // Физика твердого тела. — 1977. — Т. 19. — № 2. — С. 528–532.
8. Гурвич А.М. Введение в физическую химию кристаллофосфоров. — М.: Высшая школа, 1982. — 376 с.
9. Hoefdraad H.E., Stegers F.M.A., Blasse G. Evidence for the influence of an effective charge on the position of the charge transfer band of Eu^{3+} in solids // Chem. Phys. Lett. — 1975. — V. 32. — № 2. — P. 216–217.
10. Struck C.W., Fonger W.H. Role of the charge – transfer states in feeding and thermally emptying the 3D states of Eu^{3+} in yttrium and lanthanum oxysulfides // J. Luminescence. — 1970. — V. 1–2. — P. 456–468.
11. Полуэктов Н.С., Гава С.А. Определение примеси некоторых лантаноидов в окиси скандия люминесцентным методом // Журн. аналит. химии. — 1970. — Т. 25. — № 9. — С. 1735–1739.
12. Blasse G. On the Eu^{3+} fluorescence of mixed metal oxides. IV. The photoluminescence efficiency of Eu^{3+} -activated oxides // J. Chem. Phys. — 1966. — V. 45. — № 7. — P. 2356–2360.
13. Wickersheim K.A., Lefever R.A. Luminescent behaviour of rare – earths in yttrium oxide and related hosts // J. Electrochem. Soc. — 1964. — V. 111. — № 1. — P. 47–70.
14. Гурвич А.М. Проблемы редкоземельных люминофоров // Спектроскопия кристаллов. — Л.: Наука, 1985. — С. 59–70.
15. Forest H., Ban G. Evidence for Eu^{3+} emission from two symmetry sites in $Y_2O_3:Eu^{3+}$ // J. Electrochem. Soc. — 1969. — V. 116. — № 4. — P. 474–478.
16. Chang N.C. Fluorescence and stimulated emission from trivalent europium in yttrium oxide // J. Appl. Phys. — 1963. — V. 34. — № 12. — P. 3500–3504.
17. Chang N.C., Gruber J.B. Spectra and energy levels of Eu^{3+} in Y_2O_3 // J. Chem. Phys. — 1964. — V. 41. — № 10. — P. 3227–3234.
18. Хебер Й., Кеблер У. Взаимодействие и перенос энергии между ионами Eu^{3+} , находящимися в различных решеточных позициях в Y_2O_3 // Известия АН СССР. Сер. физ. — 1973. — Т. 37. — № 4. — С. 772–777.
19. Ильмас Э.Р., Лушик Ч.Б. Спектральные трансформаторы с фотонным умножением для неоновых люминесцентных ламп // Тр. Ин-та физики АН ЭССР. — 1972. — № 40. — С. 3–23.
20. Мерилоо И.А., Миленина Р.В. Центры люминесценции в фосфорах $Y_2O_3:Bi$ и $Sc_2O_3:Bi$ // Тр. Ин-та физики АН ЭССР. — 1972. — № 39. — С. 250–261.
21. Blasse G. The ultraviolet absorption bands of Bi^{3+} and Eu^{3+} in oxides // J. Solid. State Chem. — 1972. — V. 4. — № 1. — P. 52–54.
22. Савихина Т.И. Спектры возбуждения люминесцентных кислородосодержащих кристаллофосфоров в области 3 – 21 эВ // Тр. Ин-та физики АН ЭССР. — 1972. — № 40. — С. 24–52.
23. Барлтроп Дж., Коил Дж. Возбужденные состояния в органической химии. — М.: Мир, 1978. — 446 с.