

**УРАЛЬСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИМЕНИ ПЕРВОГО ПРЕЗИДЕНТА РОССИИ Б.Н. ЕЛЬЦИНА**

ФИЗИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

На правах рукописи

Трофимова Елена Сергеевна

**ВРЕМЯ-РАЗРЕШЁННАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ФОСФАТОВ,
ЛЕГИРОВАННЫХ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫМИ ИОНАМИ**

Специальность:

1.3.6. Оптика

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание учёной степени

кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:

доктор физико-математических наук, профессор

Пустоваров Владимир Алексеевич

Екатеринбург – 2023

СОДЕРЖАНИЕ

Введение.....	4
1 Люминесцентные материалы на основе фосфатов, легированных ионами празеодима	13
1.1 Спектроскопия редкоземельных ионов	13
1.2 Сцинтилляционные материалы, легированные редкоземельными ионами	15
1.3 Люминофоры для источников белого света, активированные редкоземельными ионами	18
1.4 Аспекты люминесценции ионов празеодима в твёрдых телах.....	23
1.5 Люминесцентные свойства фосфатов, легированных ионами празеодима	26
1.6 Постановка целей и задач работы.....	36
2 Объекты и методы исследования	39
2.1 Объекты исследования.....	39
2.2 Методы исследования	44
2.3 Выводы по главе 2.....	47
3 Внутрицентровая люминесценция ионов празеодима в фосфатах	48
3.1 Люминесцентные свойства $\text{LiSrPO}_4:\text{Pr}^{3+}$	48
3.2 Люминесцентные свойства $\text{Sr}_9\text{Lu}(\text{PO}_4)_7:\text{Pr}^{3+}$	54
3.3 Люминесцентные свойства $\text{Sr}_9\text{Sc}(\text{PO}_4)_7:\text{Pr}^{3+}$	58
3.4 Люминесцентные свойства $\text{KLuP}_2\text{O}_7:\text{Pr}^{3+}$	64
3.5 Сравнение свойств люминесценции Pr^{3+} в разных фосфатах.....	68
3.6 Выводы по главе 3.....	69
4 Люминесцентные свойства $\text{LiSrPO}_4:\text{Pr}^{3+}$, солегированного ионами Na^+ , Mg^{2+} ..	71

4.1	Импульсная катодолюминесцентная спектроскопия	72
4.2	Фотолюминесцентная спектроскопия при селективном возбуждении	75
4.3	Рентгенолюминесцентная спектроскопия	77
4.4	Температурная зависимость выхода люминесценции	77
4.5	Изменения в люминесцентных свойствах $\text{LiSrPO}_4:\text{Pr}^{3+}$ при введении ионов Na^+ и Mg^{2+}	79
4.6	Выводы по главе 4.....	81
5	Люминесцентные свойства $\text{LiSrPO}_4:\text{Pr}^{3+}$, солегированного ионами Dy^{3+} , Sm^{3+} .	82
5.1	Импульсная катодолюминесцентная спектроскопия	83
5.2	Рентгенолюминесцентная спектроскопия	85
5.3	Фотолюминесцентная спектроскопия при селективном возбуждении	86
5.4	Процессы переноса энергии между ионами Pr^{3+} и Sm^{3+} , Dy^{3+}	91
5.5	Выводы по главе 5.....	93
6	Дефекты в матрицах фосфатов	94
6.1	Фотолюминесцентные исследования дефектов	94
6.2	Термостимулированная люминесценция.....	102
6.3	Проявления дефектов в спектрах люминесценции других фосфатов	104
6.4	О природе дефектов в матрицах фосфатов.....	105
6.5	Влияние ионизирующего излучения на дефекты	107
6.6	Выводы по главе 6.....	108
	Заключение	110
	Благодарности.....	112
	Публикации автора по теме диссертации.....	113
	Список литературы	115

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования

В настоящее время внимание исследователей в области люминесцентных материалов привлекает поиск и исследование свойств соединений для потенциального использования в качестве люминофоров для источников освещения, а также для детекторов ионизирующего излучения – сцинтилляторов.

Интерес к новым материалам для сцинтилляторов, в частности, показывающим быстрый отклик, вызван растущей потребностью в более эффективных детекторах ионизирующего излучения в различных областях применения от медицинского диагностического оборудования до приборов, используемых в целях безопасности. В случае медицинского оборудования, например, позитрон-эмиссионных томографов, критически важной характеристикой сцинтилляционного материала является быстрое время затухания люминесценции. Это важно для повышения как пространственного, так и временного разрешения детекторов, и, следовательно, для улучшения качества получаемых изображений. Сцинтилляторы на основе материалов, легированных редкоземельными ионами (РЗИ), демонстрируют время затухания эмиссии порядка десятков наносекунд. Среди них особо выделяются материалы, легированные ионами Ce^{3+} или Pr^{3+} . Последний, введённый в качестве иона замещения, позволяет достичь времён затухания люминесценции в два-три раза короче, чем в тех же матрицах, легированных ионами Ce^{3+} . Так, например, в кристаллах $\text{LuAlO}_3:\text{Ce}^{3+}$ время затухания люминесценции Ce^{3+} 55-65 нс, тогда как в $\text{LuAlO}_3:\text{Pr}^{3+}$ тот же параметр может достигать 20-22 нс [1].

Эффективная быстрая люминесценция ионов Pr^{3+} требует от материала матрицы выполнения определенных условий. Под эффективностью здесь следует понимать исключительное присутствие в спектрах люминесценции быстрых межконфигурационных $4f^1 5d^1 \rightarrow 4f^2$ переходов, расположенных в ультрафиолетовой (УФ) области спектра и отсутствие внутриконтинуальных $4f \rightarrow 4f$ переходов (видимая и ближняя инфракрасная (ИК) области спектра). Эти условия, сформулированные в работе [2], следующие. Во-первых, стоксов сдвиг

эмиссии иона Pr^{3+} не должен превышать 3000 см^{-1} . Во-вторых, первое (нижайшее по энергии) возбуждённое состояние $4f^1 5d^1$ иона Pr^{3+} должны находиться ниже по энергии, чем уровень 1S_0 (высшее возбуждённое состояние $4f$ оболочки). В-третьих, должен наблюдаться эффективный перенос энергии от матрицы к ионам Pr^{3+} .

В то же время, растёт потребность в новых люминофорах для светодиодов белого света, используемых для освещения, способных заменить флуоресцентные лампы и светодиоды прошлых поколений. Принцип их работы заключается в возбуждении люминесценции люминофора полупроводниковым диодом, излучающим в синей или ультрафиолетовой областях спектра, что делает возможной генерацию белого света в результате смешения эмиссии полупроводникового светодиода и люминофора, либо исключительно благодаря особому спектру люминесценции последнего. Однако, несмотря на огромный объём исследований материалов на основе самых различных матриц и активаторов, поиск оптимальных по спектральным свойствам и сложности синтеза люминофоров продолжается. Практическому применению многих исследованных люминофоров препятствует низкая конверсионная эффективность, химическая нестабильность или сложная технология изготовления таких конверторов света.

Среди материалов, удовлетворяющим как требованиям к потенциальным сцинтилляторам, так и требованиям к потенциальным люминофорам для светодиодов, выделяется группа фосфатов за счёт их особенных свойств, таких как широкая запрещённая зона, высокая температурная стабильность эмиссии, химическая стойкость, отсутствие гигроскопичности. Тем менее, в литературе сообщается о тех или иных негативных свойствах фосфатов, приводящим к неудовлетворительным характеристикам люминесценции введённых в них РЗИ. В частности, имеются сведения о влиянии дефектов кристаллической структуры фосфатов на их оптические свойства. Однако, обзорные работы, которые обобщали бы данные о различных фосфатах и делали попытку дать обоснование обнаруженным закономерностям, в настоящее время отсутствуют.

Таким образом, научная проблема заключается в отсутствии обобщённых данных об особенностях люминесценции РЗИ в различных матрицах фосфатов, а

также о природе и влиянии дефектов на процессы переноса энергии от матрицы к РЗИ, а также о способах устранения таких дефектов. Исследование проблемы позволит расширить представления о новых перспективных оптических материалах на основе фосфатов, легированных РЗИ.

Степень проработанности темы исследования

Исследования фосфатов, легированных различными РЗИ, широко ведутся как в России, так и за рубежом. Многие разновидности кристаллов фосфатов исследованы с точки зрения их структурных особенностей, в том числе вычислительными методами, а также с точки зрения их люминесцентных свойств. Активно изучаются фосфаты, легированные РЗИ: Eu^{3+} , Eu^{2+} , Sm^{3+} , Dy^{3+} , Pr^{3+} , Ce^{3+} , Tb^{3+} . Среди множества работ, большая часть рассматривает их как потенциальные люминофоры для светодиодов, и значительно меньшая – как сцинтилляционные материалы.

Цели и задачи работы

Цель работы – экспериментальное исследование спектрально-люминесцентных свойств фосфатов, легированных РЗИ, в частности, Pr^{3+} , для установления закономерностей релаксации возбужденных состояний примесного центра (центров), определение роли матрицы в процессах переноса энергии электронных возбуждений.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

1. Для микрокристаллических порошков LiSrPO_4 , KLuP_2O_7 , $\text{Sr}_9\text{Sc}(\text{PO}_4)_7$, $\text{Sr}_9\text{Lu}(\text{PO}_4)_7$, легированных ионами Pr^{3+} , а также LiSrPO_4 , солегированного ионами $\text{Pr}^{3+}/\text{Dy}^{3+}$ и $\text{Pr}^{3+}/\text{Sm}^{3+}$, исследовать люминесцентные свойства в широком интервале температур и энергий возбуждения люминесценции с применением комплекса экспериментальных методик.
2. На основе спектроскопических исследований провести сравнительный анализ характеристик люминесценции ионов Pr^{3+} в данных матрицах.
3. Описать процессы переноса энергии от матрицы примесным ионам, а для LiSrPO_4 , солегированного ионами Pr^{3+} и Dy^{3+} или Sm^{3+} , а также между примесными РЗИ.

4. Пользуясь как полученными экспериментальными результатами, так и данными релевантных научных работ, выявить и описать характерные особенности и закономерности люминесценции ионов Pr^{3+} в фосфатах.

Объект и предмет исследования

Объектами исследования являются микрокристаллические порошки фосфатов, легированных редкоземельными ионами Pr^{3+} : LiSrPO_4 , KLuP_2O_7 , $\text{Sr}_9\text{Lu}(\text{PO}_4)_7$, $\text{Sr}_9\text{Sc}(\text{PO}_4)_7$, в том числе дополнительно солегированные ионами Dy^{3+} , Sm^{3+} , Na^+ , Mg^{2+} .

Предметом исследования являются спектрально-люминесцентные характеристики фосфатов, легированных редкоземельными ионами и влияния на них особенностей матриц фосфатов.

Методология и методы исследования

Микрокристаллические порошки LiSrPO_4 , KLuP_2O_7 , $\text{Sr}_9\text{Lu}(\text{PO}_4)_7$, $\text{Sr}_9\text{Sc}(\text{PO}_4)_7$, легированные РЗИ, а также порошки LiSrPO_4 , солегированные парами ионов Pr^{3+} и Na^+ , Mg^{2+} , Dy^{3+} , Sm^{3+} , были получены методом твердофазного синтеза и аттестованы в Университете г. Верона (Италия) и в Тайюаньском университете технологии (Китай). Для аттестации использовались методы порошковой рентгеновской дифракции и расчёты по методу Ритвельда. Результаты были сопоставлены с данными базы International Centre for Diffraction Data (ICDD), в результате чего было показано соответствие с имеющимся данным рентгеновской дифракции для различных родственных по кристаллической структуре микрокристаллических порошков.

Для исследования спектрально-люминесцентных свойств образцов был использован ряд спектроскопических методик, исследования выполнены в диапазоне температур 5-700К:

- время-разрешённая импульсная катодолюминесцентная (ИКЛ) спектроскопия;
- фотолюминесцентная спектроскопия с использованием энергии возбуждающих фотонов в ультрафиолетовом (УФ) и вакуумном ультрафиолетовом

(ВУФ) диапазонах, в том числе с применением синхротронного излучения (лаборатория MAX IV, Лунд, Швеция);

– рентгеновская люминесцентная спектроскопия, в том числе с применением импульсного синхротронного излучения рентгеновского диапазона (Институт ядерной физики им. Г.И. Будкера СО РАН, Новосибирск).

Научная новизна

1. Впервые получены данные люминесцентной спектроскопии для микрокристаллических порошков LiSrPO_4 , KLuP_2O_7 , $\text{Sr}_9\text{Lu}(\text{PO}_4)_7$, $\text{Sr}_9\text{Sc}(\text{PO}_4)_7$ при их легировании ионами Pr^{3+} , а также для LiSrPO_4 при солегировании другими редкоземельными, щелочными и щелочноземельными ионами.

2. Впервые описано систематическое проявление характерных дефектов кристаллической структуры фосфатов в их люминесцентных параметрах.

3. Впервые описан перенос энергии от дефектов кристаллических решёток LiSrPO_4 , KLuP_2O_7 , $\text{Sr}_9\text{Lu}(\text{PO}_4)_7$, $\text{Sr}_9\text{Sc}(\text{PO}_4)_7$ к примесным РЗИ и от ионов активаторов к дефектам.

4. Впервые проведён сравнительный анализ люминесцентных свойств некоторых фосфатов, легированных ионами Pr^{3+} , с точки зрения перспективы их применения в качестве сцинтилляционных материалов.

Теоретическая и практическая значимость работы

Полученные экспериментальные данные расширяют представление о спектрально-люминесцентных характеристиках фосфатов, легированных РЗИ. Совокупность представленных результатов с имеющимися данными релевантных исследований позволяет выявить ранее не отмеченную в литературе характерную общую особенность некоторых широкозонных фосфатов, которая ограничивает их потенциал к применению в сцинтилляционных детекторах ионизирующего излучения.

Положения, выносимые на защиту

1. Излучательная релаксация возбужденных состояний ионов Pr^{3+} в исследуемых фосфатах определяется преимущественно межконфигурационными $5d^14f^1 \rightarrow 4f^2$ переходами. Это обусловлено смещением энергетического положения

зоны 5d конфигурации ниже высшего возбуждённого состояния 1S_0 под влиянием кристаллического поля.

2. Кинетика затухания люминесценции ионов Pr^{3+} в исследованных фосфатах характеризуется доминирующим компонентом $\sim 17-20$ нс, вклад относительно медленных компонент ($\sim 70-100$ нс) не превышает 10% и определяется концентрацией дефектов.

3. Дефекты кристаллической структуры изученных фосфатов связаны с радикалами типа $[PO_4]^*$ и их производными, они ответственны за широкие полосы в спектрах эмиссии в области 350-500 нм и оказывают влияние на процессы релаксации возбужденных состояний ионов Pr^{3+} .

4. В микрокристаллических порошках $LiSrPO_4$, солегирированных парами ионов Pr^{3+}/Sm^{3+} и Pr^{3+}/Dy^{3+} реализуются условия для преимущественного формирования излучательных внутриконфигурационных $f \rightarrow f$ переходов в видимой спектральной области, что связано с особенностями поля лигандов примесных ионов.

Степень достоверности результатов работы

Достоверность результатов определена использованием аттестованных образцов $LiSrPO_4$, $KLuP_2O_7$, $Sr_9Lu(PO_4)_7$, $Sr_9Sc(PO_4)_7$, легированных РЗИ, а также аттестованного экспериментального оборудования. Полученные результаты хорошо коррелируют между собой, не находятся в противоречии с литературными данными. Верификация полученных данных подтверждается результатами исследований дефектов в стеклах SiO_2 , имплантированных РЗИ, где наблюдалось совпадение результатов, полученных с применением используемых нами люминесцентных методов, с известными литературными данными.

Апробация работы

Результаты работ докладывались на международных и всероссийских конференциях: XVII International Feofilov Symposium on Spectroscopy of Crystals Doped with Rare Earth and Transition Metal Ions (2018, Екатеринбург, Россия), VI Международная молодежная научная конференция. Физика. Технологии. Инновации. ФТИ-2019 (2019, Екатеринбург, Россия), VII Международная

молодежная научная конференция. Физика. Технологии. Инновации. ФТИ-2020 (2020, Екатеринбург, Россия), 7th International Congress on Energy Fluxes and Radiation Effects (2020, Томск, Россия), 11th International Conference on Luminescent Detectors and Transformers of Ionizing Radiation (LUMDeTR, Быдгощ, Польша, 2021), Научно-практическая конференция «Редкие металлы и материалы на их основе: технологии, свойства и применение» («РедМет-2021») («Сажинские чтения») (2021, Москва, Россия), Всероссийская научная конференция студентов-физиков и молодых ученых (ВНКСФ-26.2) (2022, Уфа, Ростов-на-Дону, Россия). Результаты исследований обсуждались на научных семинарах в Институте физики Университета Тарту и НИИЯФ МГУ.

Доклад автора «Energy Transfer in LiSrPO₄ Doped with Pr³⁺ and co-Doped with Dy³⁺, Sm³⁺» на конференции 7th International Congress on Energy Fluxes and Radiation Effects (2020, Томск, Россия) был отмечен лучшим в секции радиационной физики твёрдого тела. Доклад автора «Время-разрешённая спектроскопия комплексных фосфатов, легированных редкоземельными ионами» на Всероссийской научной конференции студентов-физиков и молодых ученых (ВНКСФ-26.2) (2022, Уфа, Ростов-на-Дону, Россия) был признан лучшим в секции «Оптика и спектроскопия».

В 2019 и 2020 годах автором были получены гранты на проведение научных исследований по программе «Dora Plus grant for visiting doctoral students» Университета г. Тарту (Эстония).

Публикации

Основные результаты диссертации изложены в 11 печатных работах, в том числе 4 статьях в рецензируемых научных журналах, удовлетворяющих «Положению о присуждении учёных степеней в МГУ имени М.В. Ломоносова», 2 публикациях в других рецензируемых научных изданиях и 5 публикациях в сборниках трудов и тезисов конференций. Список работ автора приведён в конце диссертации перед списком литературы.

Личный вклад автора

Все представленные в диссертационной работе экспериментальные результаты получены автором лично, либо при его определяющем участии.

Цели и задачи исследований были сформулированы совместно с научным руководителем.

Практически весь комплекс экспериментальных спектроскопических исследований был проведён автором самостоятельно в лаборатории Физики твёрдого тела Физико-технологического института УрФУ (г. Екатеринбург), а также в Лаборатории физики ионных кристаллов Института физики Университета Тарту (г. Тарту, Эстония). Обработка, анализ, интерпретация спектроскопических данных были в основном проведены автором самостоятельно.

В работах, опубликованных в соавторстве, основополагающий вклад принадлежит соискателю в работах [A1, A2, A5-A11] (экспериментальные данные, составление и оформление текста, иллюстраций, процесс публикации) – вклад составляет не менее $\frac{1}{2}$. В работах [A3, A4] вклад соискателя составляет около $\frac{1}{4}$ (экспериментальные данные и связанный с конкретными результатами текст).

Структура, объем и краткое содержание диссертации

Диссертация состоит из введения, 6 глав, заключения и списка литературы. Объем диссертации составляет 124 страницы, включая 57 рисунков, 3 таблицы. Список литературы содержит 117 наименований.

В первой главе *«Люминесцентные материалы на основе фосфатов, легированных ионами празеодима»* приводится краткий обзор литературных данных по теме диссертации, определение базовых понятий и анализ текущих научных проблем в данной области.

Во второй главе *«Объекты и методы исследования»* описываются объекты и методы исследования: детали процессов синтеза исследуемых материалов, и технические данные использованного экспериментального оборудования. Приводятся результаты аттестации объектов исследования.

В третьей главе *«Внутрицентровая люминесценция ионов празеодима в фосфатах»* показаны результаты спектрально-люминесцентных исследований

LiSrPO_4 , $\text{Sr}_9\text{Lu}(\text{PO}_4)_7$ и $\text{Sr}_9\text{Sc}(\text{PO}_4)_7$, KLuP_2O_7 , легированных ионами Pr^{3+} , при разных видах возбуждения в широком диапазоне энергий в диапазоне температур от 5 до 700 К.

В четвёртой главе «Люминесцентные свойства $\text{LiSrPO}_4:\text{Pr}^{3+}$, солегированного ионами Na^+ , Mg^{2+} » исследуется влияние солегирования $\text{LiSrPO}_4:\text{Pr}^{3+}$ ионами Na^+ и Mg^{2+} на люминесцентные свойства объектов, а именно изменения в характеристиках межконфигурационных излучательных переходов ионов Pr^{3+} .

В пятой главе «Люминесцентные свойства $\text{LiSrPO}_4:\text{Pr}^{3+}$, солегированного ионами Dy^{3+} , Sm^{3+} » исследуются образцы $\text{LiSrPO}_4:\text{Pr}^{3+}$, солегированные ионами Sm^{3+} и Dy^{3+} . В отличие от других рассмотренных в данной работе объектов, в данной главе большое внимание уделяется использованию возбуждения люминесценции фотонами видимого диапазона.

В шестой главе «Дефекты в матрицах фосфатов» проводится анализ проявления дефектов кристаллической структуры в спектрах люминесценции всех исследованных в предыдущих главах материалах, а также приводятся примеры похожих явлений в других материалах из литературных источников.

В заключении приводятся основные выводы работы и формулируются задачи для продолжения исследований по теме диссертации.

1 ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ФОСФАТОВ, ЛЕГИРОВАННЫХ ИОНАМИ ПРАЗЕОДИМА

1.1 Спектроскопия редкоземельных ионов

Редкоземельными элементами (РЗЭ) называют элементы таблицы Менделеева от La до Lu (лантаноиды), а также Y и Sc. Отличительной характеристикой РЗЭ является их электронная конфигурация. В них присутствует частично заполненная $4f$ оболочка, экранированная внешними $5s$, $5p$ и $6s$ оболочками. Записать общий вид электронной конфигурации можно следующим образом:

$$[1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10}](4f^n)[5s^2 5p^6](5d^m)(6s^2).$$

Большинство ионов РЗЭ имеют степень окисления $3+$, а некоторые также могут быть четырёх-валентными (Ce, Pr) и двух-валентными (Sm, Eu, Tb) [3].

Схема энергетических уровней $4f^n$ -состояний РЗЭ и РЗИ была впервые описана Г. Дике [4]. Интерпретация спектров ионов РЗЭ осуществляется с диаграммы энергетических уровней – диаграммы Дике (рисунок 1.1).

Поглощение и излучение энергии атомом подразумевает изменение его состояния, то есть переход электрона между орбиталями. Эти переходы ограничены некоторыми законами – правилами отбора. Для главного квантового числа ограничений нет, то есть изменение его может быть любым. Однако, для орбитального квантового числа ограничение существует, оно вытекает из закона сохранения момента. Изменение орбитального квантового числа ограничено в сторону плюс или минус единицы, а магнитного орбитального квантового числа – плюс/минус единица или ноль.

Оптические свойства, а именно процессы поглощения и излучения света, связаны с переходами внутри $4f$ оболочки (внутриконфигурационные переходы) и между $5d$ и $4f$ оболочками (межконфигурационные переходы).

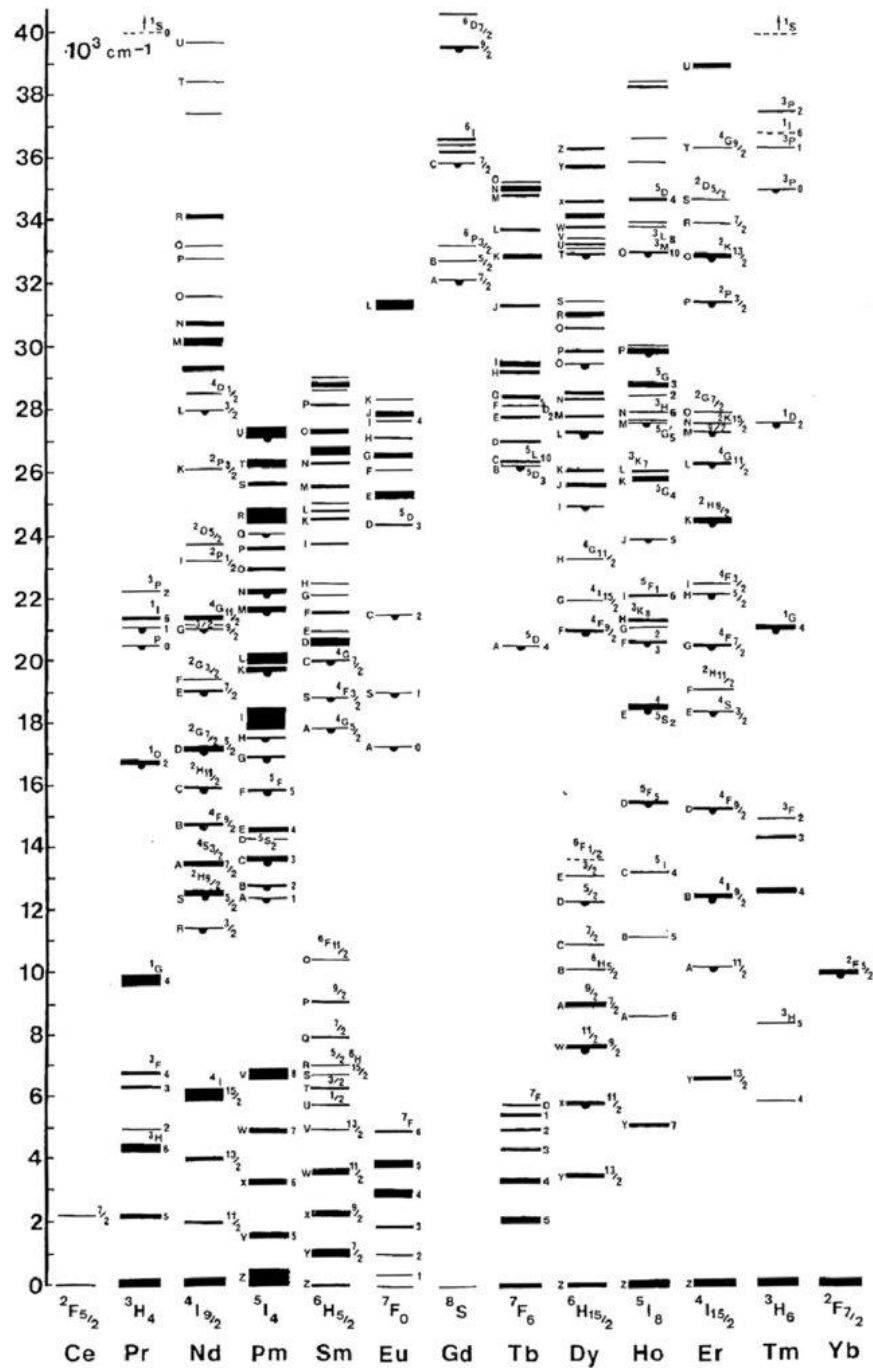


Рисунок 1.1 – Диаграмма Дике для энергетических уровней $4f^n$ конфигурации трёхвалентных ионов РЗЭ

Внутриконфигурационные переходы $4f \rightarrow 4f$ по природе являются электрическими дипольными и происходят внутри одной конфигурации. По правилу Лапорта, которое гласит, что при смене энергетических состояний должно происходить изменение чётности, такие переходы запрещены. В кристаллах этот запрет ослаблен, так как состояния разной чётности смешиваются под воздействием кристаллического поля. В спектрах такие переходы проявляются в

виде узких линий, положение которых слабо меняется при переходе от матрицы к матрице.

Межконфигурационные $5d \rightarrow 4f$ переходы под этот запрет не попадают. Но в отличие от $4f$ оболочки, $5d$ оболочка подвержена влиянию кристаллического поля, что, во-первых, обуславливает разницу в положении полос в спектрах поглощения и люминесценции в разных матрицах, а во-вторых, приводит к их уширению [5]. Ещё одно важное отличие межконфигурационных и внутриконфигурационных переходов, связанное с соблюдением правила Лапорта, заключается во времени затухания соответствующих переходов. Для межконфигурационных переходов характерно короткое время затухания порядка десятков наносекунд, тогда как внутриконфигурационные переходы характеризуются временами затухания в микросекундном диапазоне.

Соединения редкоземельных элементов находят применение в металлургии, медицинском материаловедении, в дисплеях, радиоэлектронике, магнитных материалах, оптических материалах и других. В следующих параграфах будут рассмотрены конкретные сферы применения материалов, активированных (легированных) РЗИ, а именно – детекторы ионизирующего излучения и светодиоды.

1.2 Сцинтилляционные материалы, легированные редкоземельными ионами

Сцинтилляторами называются вещества, способные при поглощении ионизирующего излучения излучать свет. Спектр применений сцинтилляторов широк – физика высоких энергий, медицинская техника (позитрон-эмиссионная томография, компьютерная томография), оборудование для обеспечения безопасности и др.

Идеальный сцинтилляционный материал обладает следующими свойствами [6]:

1. Он конвертирует кинетическую энергию заряженных частиц в регистрируемый свет с высокой сцинтилляционной эффективностью.

2. Конверсия кинетической энергии заряженной частицы в свет линейна, то есть световой выход пропорционален поглощенной энергии в максимально широком диапазоне.

3. Материал прозрачен в спектральной области собственной эмиссии.

4. Время затухания индуцированной люминесценции короткое (для регистрации быстрых сигналов).

5. Материал обладает хорошим оптическим качеством, и возможно его изготовление в производственных масштабах.

6. Коэффициент преломления материала близок к этому показателю стекла ($\sim 1,5$).

Не существует материалов, которые бы соответствовали всем данным требованиям одновременно, поэтому выбор конкретного сцинтилляционного материала всегда является компромиссом и зависит от ожидаемой области применения. Так, в зависимости от энергии регистрируемых частиц могут снижаться (в случае высоких энергий) или повышаться (в случае низких энергий) требования к световыходу. Для медицинских применений важным становится отсутствие послесвечения и быстрые времена разгорания и затухания люминесценции [7].

Сцинтилляционные материалы бывают как органические, так и неорганические. Последние используются более широко и имеют больший световой выход, однако, как правило, демонстрируют относительно медленный отклик. В данной работе делается акцент на потенциальных неорганических сцинтилляционных материалах, поэтому дискуссия об органических материалах опускается.

Люминесценция в сцинтилляторах возможна двух типов: собственная и примесная.

Собственная люминесценция связана с рекомбинационными процессами в матрице сцинтиллятора. Существует несколько типов механизмов такой люминесценции, основные из них это свечение автолокализованных экситонов

(щелочно-галлоидные кристаллы, щелочно-земельные фториды, молибдаты, вольфраматы и др.) и кросс-люминесценция (например, во фториде бария) [8].

Примесные ионы вводят в сцинтилляторы для увеличения сцинтилляционной эффективности, так как экситонная люминесценция в сцинтилляторах часто тушится при комнатных температурах. В качестве активатора часто используется ион таллия (CsI:Tl, NaI:Tl). Другой группой широко распространённых активаторов являются ионы редкоземельных металлов Ce^{3+} , Pr^{3+} , Nd^{3+} , Eu^{2+} (например, в кристаллах CaF_2 , SrF_2 , LaBr_3 , $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$).

Как было указано выше, одной из важнейших характеристик сцинтиллятора является быстрое время затухания люминесценции. В современных широко используемых сцинтилляторах это время не превышает десятков наносекунд, а в некоторых веществах, например, во фториде бария BaF_2 , и вовсе не превышает 1 нс благодаря особенностям процесса кросс-люминесценции.

Таблица 1 – Временные характеристики некоторых сцинтилляторов

Кристалл	Время затухания люминесценции, нс	Источник
NaI:Tl ⁺	230	[11]
Bi ₁₂ GeO ₂₀	300	[12]
BaF ₂	0,6; 630	[13]
Lu ₂ (SiO ₄)O:Ce	47	[14]
Lu ₃ Al ₅ O ₁₂ :Ce	61	[15]
Lu ₃ Al ₅ O ₁₂ :Pr	20	[16]
YAlO ₃ :Ce	25	[1]
YAlO ₃ :Pr	10	[1]

В таблице 1 приводятся значения времени затухания люминесценции для некоторых известных кристаллов (для BaF_2 выделяются две постоянных затухания). Из представленных данных следует выделить, что, как правило, ионы Pr^{3+} по сравнению с ионами Ce^{3+} в одних и тех же матрицах демонстрируют время затухания люминесценции в 2-3 раза короче. Это обуславливает повышенный

интерес к ионам празеодима как активаторам для сцинтилляторов: активно исследуются такие кристаллы, активированные празеодимом, как $Y_3Al_5O_{12}$ (YAG), $Lu_3Al_5O_{12}$ (LuAG), $YAlO_3$, Y_2SiO_5 , Lu_2SiO_5 [9,10] и другие.

Одной из главных сфер применения сцинтилляторов являются томографы. Важным этапом развития позитрон-эмиссионных томографов (ПЭТ) стало начало изучения времяпролётной позитрон-эмиссионной томографии (time-of-flight, TOF). Традиционные ПЭТ используют информацию о времени регистрации фотонов только для идентификации линии, на которой произошёл процесс аннигиляции позитрона и электрона. Это, однако, не позволяет определить, какая именно точка на этой прямой является источником двух гамма-квантов. TOF ПЭТ, с другой стороны, позволяет с большей точностью определить положение этой точки в пространстве. Разница во времени регистрации двух фотонов прямо связана с расстоянием точки аннигиляции от центра поля зрения. Ограничением этого метода является погрешность в определении времени регистрации фотона, которая, в свою очередь, напрямую связана с временным разрешением регистрирующей системы. Наиболее критичное ограничение на временное разрешение накладывает именно кристалл сцинтиллятора, а именно время нарастания и затухания его люминесценции. В то же время, современные разработки электронной части системы регистрации уменьшают их вклад в погрешность времени регистрации до пренебрежительно малых значений [17]. Именно этим обусловлен высокий интерес к сцинтилляторам, активированными ионами редкоземельных металлов, так как они демонстрируют гораздо более быстрое затухание по сравнению с традиционными сцинтилляторами (см. таблицу 1).

1.3 Люминофоры для источников белого света, активированные редкоземельными ионами

Одна из главных сфер интересов в исследовании твердотельных источников света – светодиоды белого света (white light-emitting diodes, w-LEDs). Светодиоды белого света считаются гораздо более энергоэффективными по сравнению с традиционными приборами освещения (флуоресцентные лампы и лампы накаливания), обладают более высокой яркостью, а также несут меньший урон

окружающей среде [18,19]. Исследования и разработка новых светодиодных устройств продолжаются по сей день несмотря на то, что светодиоды широко используются уже десятки лет.

Большинство «белых» светодиодов, к сожалению, в своём спектре имеют значительное присутствие синего и иногда ультрафиолетового компонентов, что многими исследователями связывается с вредом для человеческого глаза, кожи и даже психоэмоционального состояния, хотя выраженность этих негативных эффектов достаточно мала, особенно по сравнению с традиционными флуоресцентными лампами [20,21]. Поэтому одной из самых главных научных проблем в этой области в настоящее время является поиск эффективных люминофоров для светодиодов «тёплого» белого света, используемых в освещении жилых и нежилых помещений. Под «теплотой» здесь следует понимать цветовую температуру света, она должна быть достаточно низкой (2500-3500 К), а под «эффективностью» – низкую интенсивность люминесценции в синей, фиолетовой и ультрафиолетовой областях спектра. Сложности в поиске эффективных люминофоров связаны со спектрами возбуждения их люминесценции (точнее, их соответствии спектру испускания полупроводниковых светодиодов, которые используются для возбуждения люминесценции люминофора), размерами частиц, составом спектра излучения.

Существует несколько подходов, применяемых для получения белого света от светодиодов, см. рисунок 1.2. Одна из идей заключается в использовании трёх полупроводниковых светодиодов с излучением в синей, зелёной и красной спектральных областях (RGB – red, green, blue). Другой подход – использование одного полупроводникового светодиода и одного или нескольких люминофоров, чья люминесценция с набором линий, смешивающихся с получением белого света, возбуждается излучением одного полупроводникового светодиода. В этом случае также можно выделить две схемы получения белого света: использование светодиода с излучением в ультрафиолетовой спектральной области и одного или нескольких RGB-люминофоров, либо использование светодиода с излучением в синей области и люминофора с излучением в жёлтой области [22]. К недостаткам

первой схемы относятся: низкая эффективность, низкий индекс цветопередачи, сложная конструкция (как правило, полупроводниковым светодиодам разных цветов требуются разные токи). К недостаткам второй – сложная технология смешивания нескольких люминофоров и низкая эффективность люминесценции у большинства коммерчески используемых красных люминофоров, что выражается в высокой цветовой температуре смешанного белого света [23].

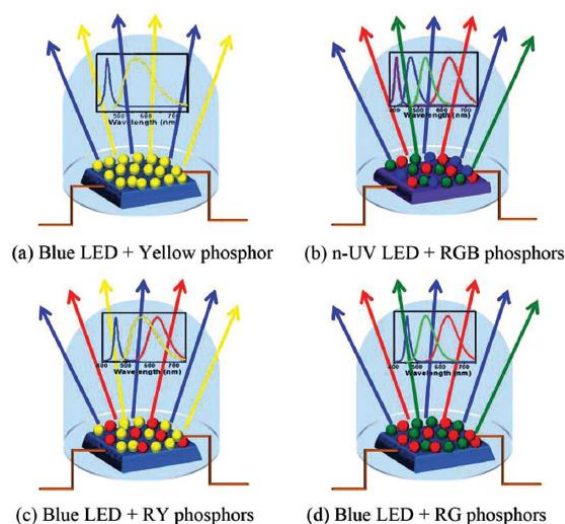


Рисунок 1.2 – Способы получения белого света от LED: (a) синий LED + жёлтый люминофор, (b) ультрафиолетовый LED + RGB люминофоры, (c) синий LED + красный, жёлтый люминофоры, (d) – синий LED + красный, зелёный люминофоры [24]

Одной из наиболее широко используемых комбинаций светодиод-люминофор является иттрий-алюминиевый гранат $Y_3Al_5O_{12}$, легированный ионами Ce^{3+} и синий (450-470 нм) полупроводниковый светодиод InGaN [25]. Характерный спектр люминесценции $Y_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$ представлен на рисунке 1.3. Свечение этого люминофора характеризуется широкой полосой с центром в области 550 нм, что образует испускаемый жёлтый свет, который смешивается с синим излучением светодиода InGaN. К недостаткам светодиодов с покрытием $Y_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$ относится низкая интенсивность излучения в красной спектральной области, что приводит к высокой цветовой температуре испускаемого света (>4000 К). Поэтому к таким светодиодам часто добавляют дополнительное покрытие из люминофора с излучением в красной спектральной области.

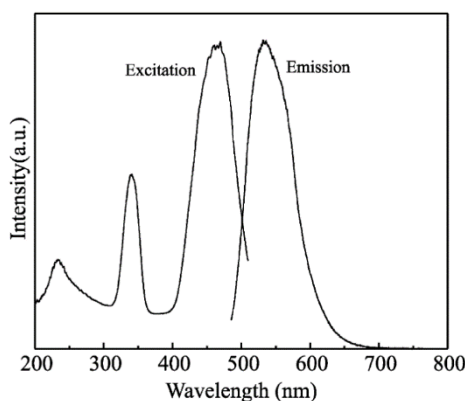


Рисунок 1.3 – Спектры люминесценции и возбуждения люминесценции $Y_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$ [25]

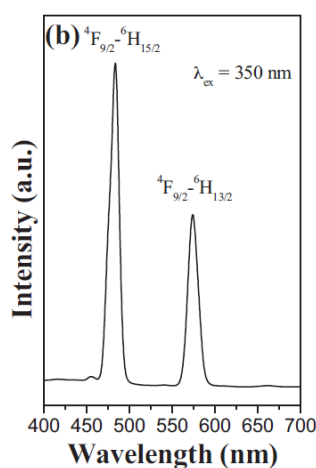


Рисунок 1.4 – Спектр люминесценции иона Dy^{3+} в $LiSrPO_4$ [26]

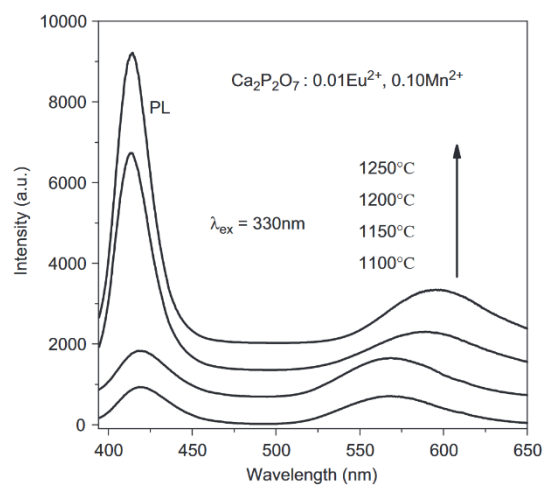


Рисунок 1.5 – Спектры люминесценции $Ca_2P_2O_7:0.01Eu^{2+}, 0.10Mn^{2+}$ в разных температурах [33]

Другой пример однофазных люминофоров, то есть позволяющих получить белый свет без применения дополнительных люминофоров с излучением в других спектральных областях – это соединения, активированные ионами Dy^{3+} . Ион Dy^{3+} характеризуется эмиссией в синей и жёлтой областях спектра (переходы ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{15/2}$ (475-500 нм) и ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$ (570-600 нм)). Тонкая подстройка относительных интенсивностей этих излучательных переходов позволяет получить свечение, близкое по цветности к белому свету [26–31]. Характерный спектр люминесценции Dy^{3+} на примере $LiSrPO_4:Dy^{3+}$ представлен на рисунке 1.4. Другой пример – соединения, активированные парами ионов Eu^{2+} - Mn^{2+} [32–34], например, $Ca_2P_2O_7:Eu^{2+}, Mn^{2+}$, спектр люминесценции которого показан на рисунке 1.5.

Если рассматривать трёхцветные люминофоры (комбинацию нескольких), важно упомянуть, что одна из наиболее актуальных научных проблем заключается в поиске «чистого» красного люминофора, то есть содержащего излучательные переходы исключительно в красной области спектра. Причиной такого интенсивного поиска является тот факт, что именно красное свечение позволяет получить тёплый белый свет в комбинации со свечением того же или отдельного вещества в зелёной или синей спектральных областях [35]. С этой целью в качестве активаторов для люминофоров наиболее часто применяют ионы редкоземельных или переходных металлов: Mn^{4+} , Mn^{2+} , Sm^{3+} , Eu^{3+} и другие, а также их комбинации, в том числе с Mg^{2+} , Li^+ , Ce^{3+} ионами [36–41].

Стоит отметить, что, в отличие от ионов РЗЭ, ионы переходных металлов зачастую не имеют полос поглощения в области излучения полупроводникового светодиода (ближний ультрафиолет), в связи с чем их применяют совместно с дополнительными примесями – сенсбилизаторами [23]. Сенсбилизаторы эффективно поглощают ультрафиолетовое излучение от светодиода и передают энергию возбуждения ионам активаторов (центрам свечения). Принято также называть ионы активатора – акцепторами, а ионы сенсбилизатора – донорами.

Примеси РЗИ, введённые в качестве сенсбилизаторов дополнительно к основным (центрам свечения), позволяют также скорректировать цветовую температуру свечения и увеличить время затухания люминесценции за счёт создания центров захвата носителей заряда (центров рекомбинации). Сенсбилизаторами могут выступать, например, Pr^{3+} или Ce^{3+} . Также они могут использоваться и в паре с другими РЗИ, если взаимное положение их энергетических уровней делает возможным перенос энергии между ними. Так, в паре ионов Pr^{3+} - Dy^{3+} может наблюдаться перенос энергии и улучшение люминесцентных свойств, связанных с эмиссией ионов Dy^{3+} , как это было показано на примере литий-боратного стекла [42]. Усиление интенсивности белого свечения Dy^{3+} и увеличение поглощения в ближнем ультрафиолетовом диапазоне при введении в качестве сенсбилизатора ионов Pr^{3+} было продемонстрировано для $NaGdF_4$ в работе [43]. В последнее время активно стала изучаться также пара ионов

Pr^{3+} - Sm^{3+} , между которыми возможен перенос энергии с увеличением интенсивности красного свечения. Это было показано на примере таких соединений как $\text{LiY}(\text{MoO}_4)_2:\text{Sm}^{3+}/\text{Pr}^{3+}$ [44] и $\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}:\text{Sm}^{3+}/\text{Pr}^{3+}$ [45].

В данной работе рассматриваются материалы, потенциально используемые в описанных механизмах создания тёплого белого света от светодиодов, а именно, фосфат LiSrPO_4 , легированный ионами Pr^{3+} и Dy^{3+} или Sm^{3+} .

1.4 Аспекты люминесценции ионов празеодима в твёрдых телах

Празеодим (Pr) является представителем лантаноидов. Материалы, активированные ионами Pr^{3+} находят применение в различных сферах применения. Среди них можно выделить источники света, дисплеи, детекторы ионизирующего излучения и др.

Под источниками света здесь следует понимать приборы для освещения (в том числе wLED), источники ультрафиолетового излучения, медицинское оборудование (терапевтические лампы) и другие. Примеров соединений, на которых основаны эти материалы, можно привести огромное множество: $(\text{Y}, \text{Gd}, \text{Pr})\text{VO}_3$ [46], YF_3 , $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$, $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$ [47], $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ [48], LaPO_4 [49], Ba_2CaWO_6 [50] и многие другие. Необходимо отметить, что чаще ионы Pr^{3+} вводятся в материал не в качестве самостоятельного активатора, а как сенсбилизатор люминесценции других редкоземельных ионов, таких как Gd^{3+} [49], Ce^{3+} [48] и других из-за сильного присутствия в спектре люминесценции Pr^{3+} переходов в ультрафиолетовой области спектра (нежелательно для источников освещения).

Применение Pr^{3+} в светодиодах популярно благодаря двум аспектам его люминесценции. Во-первых, в спектре люминесценции Pr^{3+} выделяется серия переходов в красном диапазоне, что важно для wLED. Во-вторых, $5d \rightarrow 4f$ переходы при определенных условиях приводят к так называемой каскадной эмиссии (в англоязычной литературе также распространён термин quantum cutting), при которой на один возбуждающий фотон в ультрафиолетовой области излучается несколько испускаемых фотонов в видимом диапазоне. Каскадная эмиссия начинается с межконфигурационного перехода электрона из основного состояния в возбуждённое ($4f \rightarrow 5d$), безызлучательной релаксации $5d \rightarrow {}^1S_0$ и последующих

излучательных переходов $4f \rightarrow 4f$, что рождает линии в спектре люминесценции в видимой области спектра.

В детекторах ионизирующего излучения, с другой стороны, применение находят те материалы, в которых создаются условия для преимущественной $5d \rightarrow 4f$ эмиссии ионов Pr^{3+} , так как они демонстрируют быстрое затухание, что важно для обеспечения возможности регистрации быстрых сигналов. Примеры таких материалов были приведены в п.1.2.

Для реализации того или иного механизма эмиссии ионов Pr^{3+} в твёрдых телах необходимо соблюдение некоторых условий. Эти условия были обобщены в работе А. Srivastava [2]. Схематически возможные механизмы люминесценции ионов Pr^{3+} представлены на рисунке 1.6. Решающим фактором, влияющим на тип эмиссии, является энергетическое положение полосы $4f^1 5d^1$. Она может находиться выше верхнего возбуждённого состояния оболочки $4f$ (1S_0), ниже его, а также в пересечении. В первом случае реализуется механизм каскадной эмиссии, описанный выше. Во втором случае возможны переходы из состояния $4f^1 5d^1$ на нижележащие уровни, в том числе, в основное состояние, что рождает полосы в спектрах люминесценции в области ближнего ультрафиолета, характеризующиеся быстрым временем затухания. Однако, при определённых условиях релаксация $4f^1 5d^1 \rightarrow 4f^2$ в такой конфигурации может проходить и безызлучательно. В третьем случае – при пересечении полосы $4f^1 5d^1$ и состояния 1S_0 – возможны оба механизма, что проявляется в богатом наборе полос и линий эмиссии в спектре люминесценции в диапазоне от ультрафиолета до ближней инфракрасной области. Перечисленные механизмы для удобства далее будут называться «первым», «вторым» и «третьим» случаем соответственно.

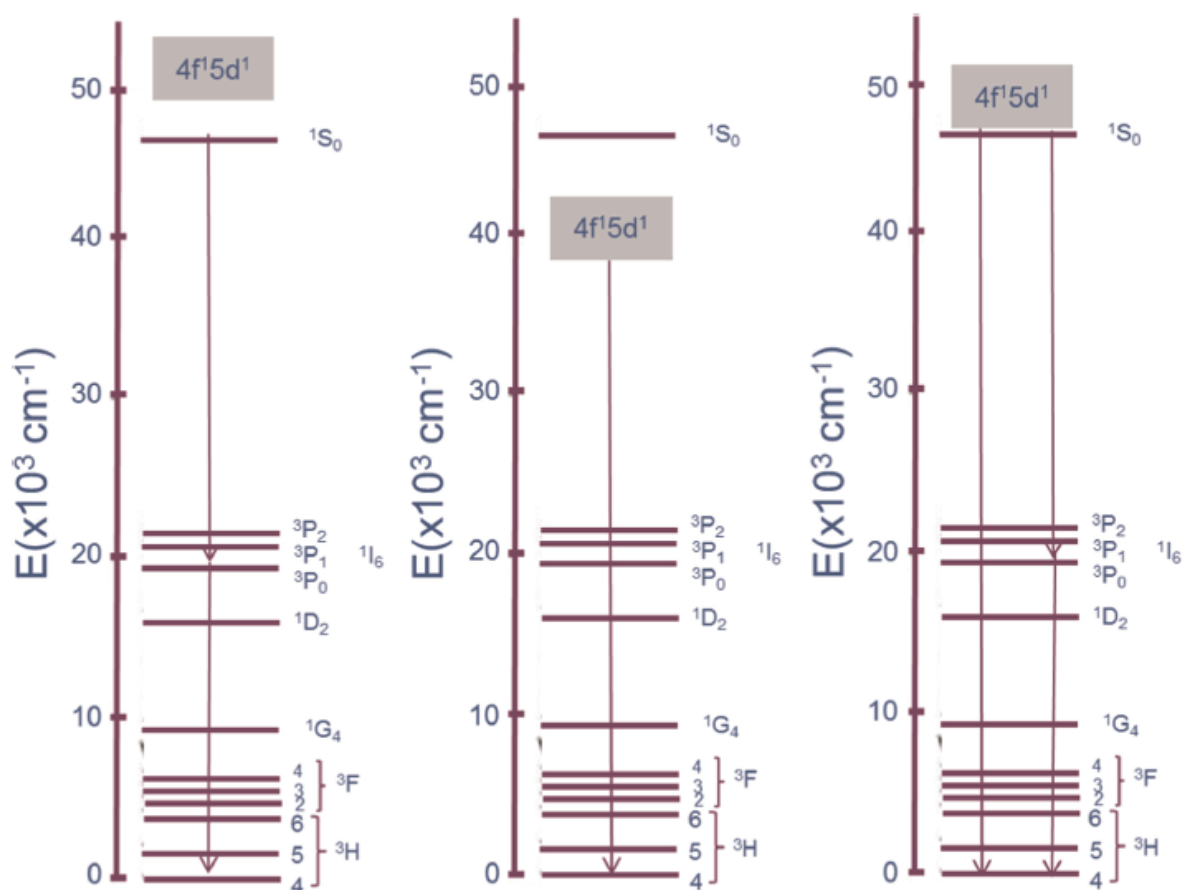


Рисунок 1.6 – Варианты механизмов люминесценции ионов Pr^{3+} при различных энергетических положениях полосы $5d$ [2]

Положение полосы $4f^3 5d^1$ состояний в первую очередь зависит от кристаллического поля ионов празеодима. Когда красный сдвиг (комбинация силы расщепления $4f^3 5d^1$ конфигурации кристаллическим полем и ковалентности связи Pr^{3+} -лиганд) меньше, чем приблизительно $12\,000\text{ cm}^{-1}$, в материале происходит каскадная эмиссия. Расщепление кристаллическим полем зависит от формы и размера координационного полиэдра. Чем это расщепление меньше, тем выше энергетическая позиция $4f^3 5d^1$ конфигурации. Таким образом, для реализации процесса каскадной эмиссии необходима низкая ковалентность и низкая сила кристаллического поля. Эти условия соблюдаются во многих фторидных и оксидных матрицах [2,51].

В некоторых матрицах даже при соблюдении условия о положении полосы состояний $4f^3 5d^1$ переходы $4f^3 5d^1 \rightarrow 4f^2$ происходят безызлучательно на более высокие возбуждённые состояния $4f^2$ конфигурации, а следом за ними происходят

внутриконфигурационные переходы $4f \rightarrow 4f$. А. Srivastava заключил, что другим важным фактором для доминирующего присутствия в спектре эмиссии излучательных $4f^1 5d^1 \rightarrow 4f^2$ переходов является величина стоксового сдвига в материале: он должен не превышать значения $\sim 3000 \text{ см}^{-1}$ [52]. Также важным является положение первого (нижнего по энергии) возбуждающего перехода $4f^2 \rightarrow 4f^1 5d^1$ – он должен быть ниже по энергии, чем возбужденное состояние 1S_0 . В отличие от случая, когда в материале наблюдается каскадная эмиссия, в этом случае кристаллическое поле должно быть достаточно сильным, а красный сдвиг – высоким.

В случае же, когда полоса $4f^1 5d^1$ находится в пересечении с уровнем 1S_0 , в спектре могут наблюдаться одновременно и переходы с 1S_0 уровня, и с уровнями $4f^1 5d^1$. При этом, в зависимости от некоторых факторов (например, от температуры или давления) та или иная группа переходов может занимать в спектре люминесценции доминирующую позицию. Так, в $\text{LaPO}_4:\text{Pr}^{3+}$ [53] при комнатной температуре спектр люминесценции представлен в основном межконфигурационными переходами, тогда как при низких температурах ($< 60 \text{ K}$) внутриконфигурационные переходы также проявляются. В другом материале, $\text{LiLaP}_4\text{O}_{12}:\text{Pr}^{3+}$, оба типа переходов наблюдаются во всём диапазоне температур; при изменении температуры, однако, отношение интенсивностей люминесценции двух типов переходов меняется.

Таким образом, свойства матрицы, в которую вводятся ионы Pr^{3+} , такие как сила кристаллического поля и стоксов сдвиг эмиссии Pr^{3+} определяют наблюдаемые механизмы люминесценции этого активатора.

1.5 Люминесцентные свойства фосфатов, легированных ионами празеодима

1.5.1 Основные сведения о фосфатах

Семейство фосфатов представлено огромным количеством различных соединений со множеством возможных структурных особенностей. В широком понимании к фосфатам можно отнести все соединения, содержащие связи фосфор-

кислород. Фосфаты делят на две крупные группы: нормальные фосфаты, в которых атомы фосфора Р соединяются исключительно с атомами кислорода О, а также замещённые фосфаты – в которых соединение атомов фосфора Р возможно и с другими атомами, замещающими атомы кислорода.

Классификация неорганических фосфатов представлена четырьмя категориями: ортофосфаты (или монофосфаты), конденсированные фосфаты, смешанные фосфаты и гетерополифосфаты. Наиболее распространённой группой является группа ортофосфатов. В них формируются группы тетраэдров, в которых четыре атома кислорода О расположены на равных расстояниях от центрального атома фосфора Р, что образует анион PO_4^{3-} [54]. Длина связи Р-О обычно составляет около $1,55 \text{ \AA}$ [55]. В идеальном случае все четыре связи эквивалентны. Современные теории описывают эти связи как π -связи, в которых 3d-орбитали фосфора перекрываются с 2p-орбиталями кислорода. Искажение формы тетраэдра возможно по двум причинам: изменения в длине связи Р-О в одном и том же тетраэдре или отклонение углов О-Р-О от нормального значения в $109^\circ 28'$ [56]. На ортофосфаты похожи дифосфаты. Анион дифосфата $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ состоит из двух тетраэдров, соединённых общим атомом кислорода. Дифосфаты также называют пирофосфатами, так как их часто получают при термической обработке ортофосфатов [54].

Многие фосфатные структуры являются жёсткими, химически и термически устойчивыми (до температур выше $1000 \text{ }^\circ\text{C}$) [54]. Это включает устойчивость фазового состава в широком диапазоне температур. Низкое поглощение в области от ультрафиолета до ближней инфракрасной области спектра и широкая запрещённая зона обуславливают интерес к ним как к оптическим материалам. Например, фосфаты являются самым распространённым материалом для флуоресцентных ламп. Исторически это сложилось благодаря тому, что синтез фосфатов, как правило, требует относительно низких температур [56]. Фосфаты часто (но не без исключений) имеют относительно невысокий эффективный атомный номер и относительно невысокую плотность, что может считаться негативными свойствами с точки зрения их применимости в сцинтилляторах.

Однако чаще всего характеристики потенциального сцинтилляционного материала рассматриваются в совокупности. Поэтому, опять же, такие качества фосфатов как химическая и термическая стабильность, широкая запрещённая зона (до 9 эВ) вызывают интерес к исследованиям их как потенциальных сцинтилляционных материалов.

Фосфаты кристаллизуются в множество разных структур. Наиболее часто для синтеза объектов используется метод твёрдофазной реакции. Из всевозможных соединений можно выделить некоторые семейства – это такие ортофосфаты как явапайит-родственные структуры (например, $M^{II}Ge(PO_4)_2$ ($M=Ca, Sr, Ba$) [57], эвлитит-подобные (например, $Sr_3La(PO_4)_3$, $Ba_3Lu(PO_4)_3$ [58], $Pb_3Bi(PO_4)_3$ [59], $Na_3Bi_5(PO_4)_6$ [60]), витлокит-подобные β -трикальций фосфаты ($\beta-Ca_3(PO_4)_2$ – подобные структуры, например кристаллы типа $Sr_9A(PO_4)_7$ ($A = Sc, Cr, Fe, Ga$) [61]), множество двойных фосфатов ($K_3Lu(PO_4)_2$ [62], $Li_3Lu(PO_4)_2$ [63]), а также структуры типа $ABPO_4$ ($A = Li, Na, K, B = Ca, Sr, Mg, Ba$) [64] и многие другие. Среди пирофосфатов можно выделить семейство дифосфатных соединений системы $A_2O-RE_2O_3-P_2O_5$ ($A =$ щелочной металл, $RE =$ редкоземельный металл) [65,66].

1.5.2 Люминесцентная спектроскопия фосфатов, легированных ионами празеодима, их общие свойства

Фосфаты как оптические материалы находят применение в различных областях. В данном параграфе приводится обзор исследований некоторых фосфатов, легированных ионами Pr^{3+} и/или другими редкоземельными ионами с целью создания представления о характерных свойствах люминесценции ионов Pr^{3+} в фосфатных матрицах. Стоит отметить, что работ, посвящённых веществам, легированным именно ионами празеодима Pr^{3+} , не так много, по сравнению, например, с ионами Eu^{2+} и Eu^{3+} . Далее для наглядности также приводятся некоторые характерные спектры люминесценции ионов Pr^{3+} в фосфатах.

В первую очередь рассмотрим примеры соединений, которые были исследованы в литературе как потенциальные сцинтилляционные материалы.

Так, в работе Ivanovskikh et. al [67] исследовались кристаллические порошки $K_3Lu(PO_4)_2:Pr^{3+}$. Ионы Lu^{3+} , которые замещаются ионами активатора, окружены шестью атомами кислорода и могут занимать две неэквивалентные позиции в кристаллической решётке. Спектры люминесценции образца показывают интенсивные полосы, соответствующие $5d \rightarrow 4f$ переходам ионов Pr^{3+} с небольшим присутствием линий излучательных $4f \rightarrow 4f$ переходов (см. рисунок 1.7), которые менее выражены в объекте с более высокой концентрацией ионов активатора.

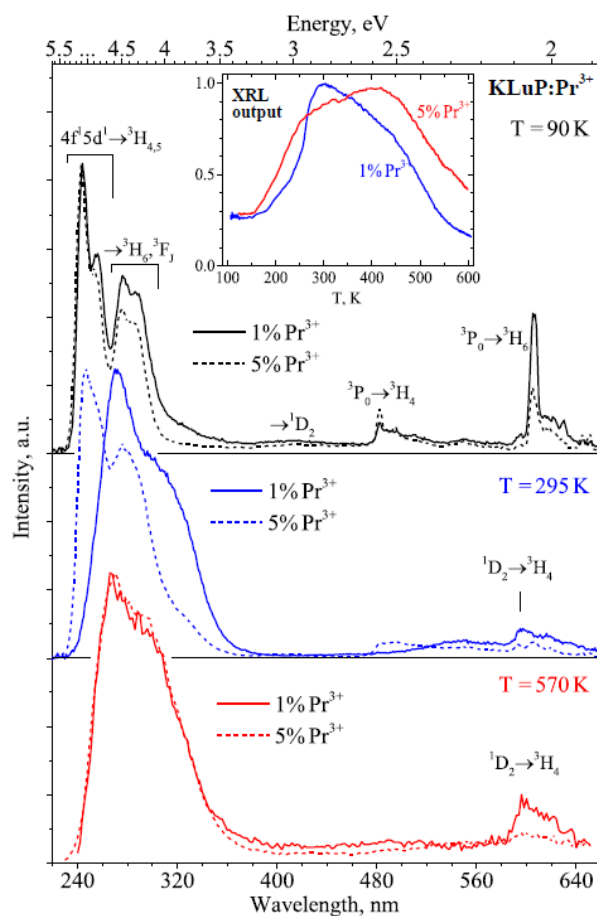


Рисунок 1.7 – Спектры рентгеновской люминесценции $K_3Lu(PO_4)_2:Pr^{3+}$ (1 мол.%, 5 мол.%), измеренные в разных температурах [67]

Можно отметить, что при комнатной температуре и выше вклад медленных внутриконфигурационных излучательных переходов становится незначительным. При концентрации ионов Pr^{3+} 1 мол.% полоса $5d \rightarrow 4f$ переходов испытывает красный сдвиг величиной около 0,5 эВ, а также уширение, которое связано с существованием двух типов центров эмиссии в кристалле. Красный сдвиг, в свою очередь, связан с переходом от моноклинной к тригональной фазе и с изменением

координационного числа и симметрии ионов Lu^{3+} , и, следовательно, ионов Pr^{3+} при росте температуры. При температурах значительно выше комнатной спектры образцов с разной концентрацией ионов активатора перекрываются, а две полосы межконфигурационной эмиссии сливаются в одну. Данные измерений кинетики затухания люминесценции объектов при наблюдении за межконфигурационными излучательными переходами показывают уменьшение постоянной затухания при увеличении концентрации ионов активатора с 20 до 15 нс. Таким образом, легирование объекта ионами Pr^{3+} в большей концентрации позволяет улучшить люминесцентные свойства $\text{K}_3\text{Lu}(\text{PO}_4)_2$.

Микросталлические порошки $\text{Ca}_9\text{Lu}(\text{PO}_4)_7:\text{Pr}^{3+}$ были рассмотрены в работе М. Trevisani et.al [68]. Этот материал характеризуется высоким атомным номером (~ 60), что близко к этому значению у широко используемого сцинтиллятора $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (LuAG). Матрица относится к семейству витлокитов со тригональной структурой типа $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, в которой для трёхвалентных ионов РЗЭ доступно несколько мест в кристаллической решётке (в том числе на местах, занимаемых ионами Ca^{2+}). В спектрах люминесценции $\text{Ca}_9\text{Lu}(\text{PO}_4)_7:\text{Pr}^{3+}$ (см. рисунок 1.8) любое свечение помимо соответствующего $5d \rightarrow 4f$ переходам ионов Pr^{3+} относительно малоинтенсивно. Это свойство обусловлено относительно небольшим значением стоксового сдвига эмиссии Pr^{3+} в образце ($\sim 3100 \text{ см}^{-1}$). Однако, при возбуждении в область собственного поглощения матрицы (8,27 эВ, рисунок 1.8 (б)), спектр представляется одной широкой полосой, которая не может быть связана с излучательными переходами ионов Pr^{3+} . Авторами эта полоса была приписана эмиссии дефектов. Измерение спектров возбуждения люминесценции ионов Pr^{3+} в этом материале показали невысокую эффективность переноса энергии к ионам активатора. Подытоживая, описанные люминесцентные свойства $\text{Ca}_9\text{Lu}(\text{PO}_4)_7:\text{Pr}^{3+}$ не позволяют сделать положительное заключение о потенциальной применимости этого материала как быстрого сцинтиллятора из-за наличия в спектре люминесценции полос эмиссии дефектов кристаллической структуры.

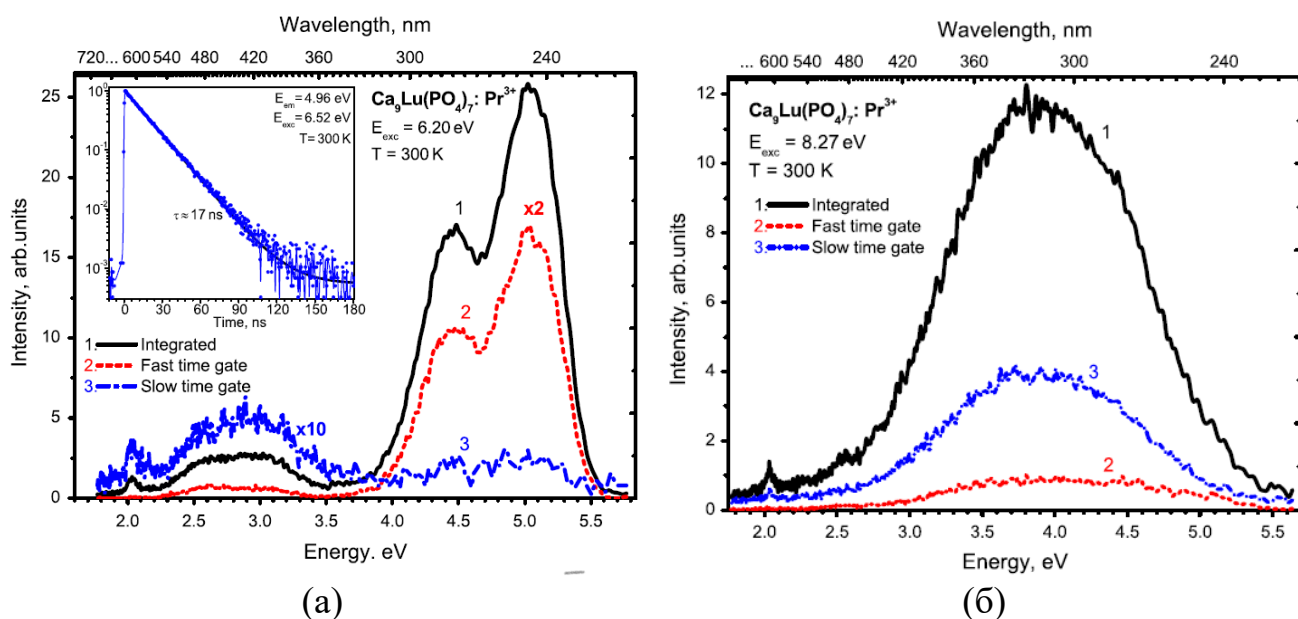


Рисунок 1.8 –Время-интегрированные и время-разрешённые спектры

$\text{Ca}_9\text{Lu}(\text{PO}_4)_7:\text{Pr}^{3+}$, измеренные при температуре 300 К при возбуждении (а) 6,2 эВ, (б) 8,27 эВ [68]

Ещё одним примером фосфатных материалов с потенциалом их использования как сцинтилляционных, являются эвлитит-подобные $\text{Sr}_3\text{La}(\text{PO}_4)_3$ и $\text{Ba}_3\text{Lu}(\text{PO}_4)_3$, рассмотренные в работе К. Ivanovskikh et.al [58]. В этих соединениях ионы Pr^{3+} могут занимать лишь одну позицию. Измерение время-разрешённых спектров люминесценции объектов (см. рисунки 1.9, 1.10) показало доминирующее присутствие в спектрах полос $5d \rightarrow 4f$ переходов. Однако, при записи время-разрешённых спектров люминесценции в «медленном» временном окне (72-172 нс), в спектре можно отчётливо видеть не только ярко выраженные линии $4f \rightarrow 4f$ переходов ионов активатора, но и несвойственное ионам Pr^{3+} свечение, связанное авторами с дефектами кристаллической структуры. Отмечается также, что при увеличении энергии возбуждения изменяются и временные характеристики собственной эмиссии ионов Pr^{3+} : при повышении энергии возбуждения выше 7 эВ увеличивающийся вклад в эту кривую вносит медленный компонент. В работе было заключено, что это свойство, наряду с низкой эффективностью переноса энергии от матрицы примесным ионам, ослабляет потенциал материала в применении как сцинтилляционного.

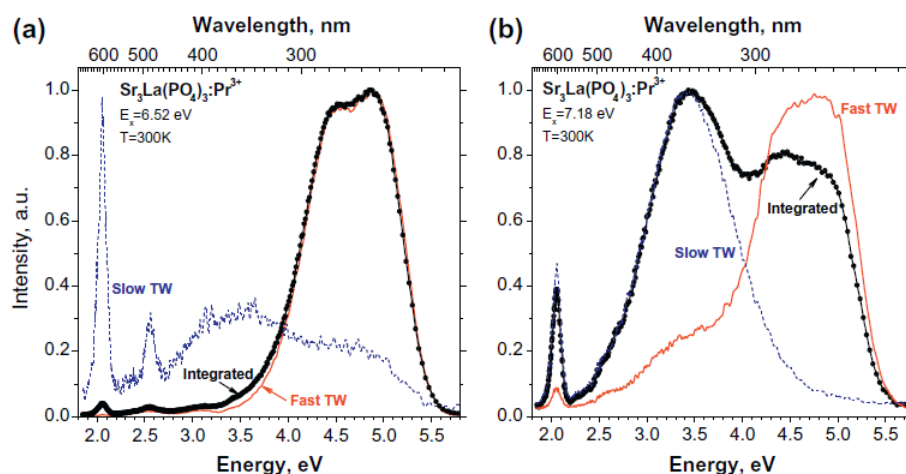


Рисунок 1.9 – Время-интегрированные и время-разрешённые спектры эмиссии $\text{Sr}_3\text{La}(\text{PO}_4)_3:\text{Pr}^{3+}$ при разных энергиях возбуждения: (a) 6,52 эВ, (b) 7,18 эВ [58]

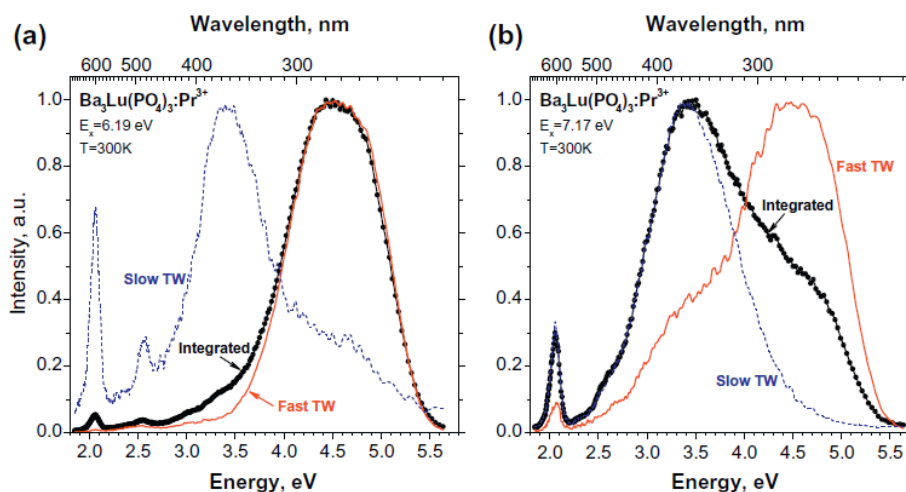


Рисунок 1.10 – Время-интегрированные и время-разрешённые спектры эмиссии $\text{Ba}_3\text{Lu}(\text{PO}_4)_3:\text{Pr}^{3+}$ при разных энергиях возбуждения: (a) 6,19 эВ, (b) 7,17 эВ [58]

Таким образом, в вышеупомянутых работах было продемонстрировано существование дефектов кристаллической структуры в матрицах фосфатов, легированных ионами Pr^{3+} , которое на первый взгляд представляется схожим по природе в разных матрицах. Это явление будет рассмотрено и в настоящей работе на примере ряда фосфатов.

Далее рассмотрим примеры некоторых исследований материалов, легированных ионами Pr^{3+} и/или ионами Sm^{3+} , Dy^{3+} , демонстрирующие их потенциал применения в качестве люминофоров для светодиодов. Выбор таких

ионов как активаторов обусловлен их характерной эмиссией с красным-оранжевым цветом (Sm^{3+}) или даже тёплым белым (Dy^{3+}).

Так, в матрице $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7$ было продемонстрировано оранжевое свечение ионов Sm^{3+} [69] (рисунок 1.11). Важным его свойством является наличие интенсивных пиков в спектре возбуждения люминесценции в ближней ультрафиолетовой области. Было показано, что концентрационное тушение люминесценции активатора наступает при достаточно высоких его концентрациях (>6 %). Также обнаружено, что температурное тушение его люминесценции проявляется слабо. Таким образом, объект проявляет отличные свойства для его использования в люминофорах для светодиодов. В добавок, смешивание его с люминофором, содержащим ионы Eu^{2+} позволяет получить цвет свечения, близкий к «тёплому» белому.

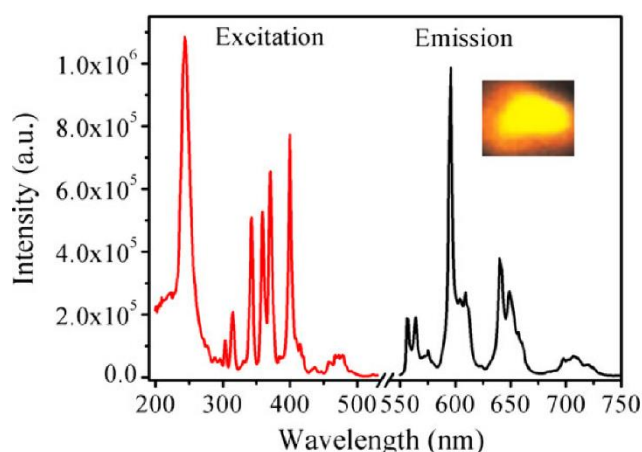


Рисунок 1.11 – Спектры фотолюминесценции ($\lambda_{\text{возб}} = 400 \text{ нм}$) и возбуждения люминесценции ($\lambda_{\text{эм}} = 596 \text{ нм}$) $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7:\text{Sm}^{3+}$ [69]

Похожие результаты были показаны в работе J. Zhao et. al [70], в которой изучалась люминесценция $\text{KBa}_2(\text{PO}_3)_5:\text{Sm}^{3+}$: в его спектре возбуждения люминесценции имеется интенсивная полоса в области 400 нм, а цвет его свечения близок к оранжевому. Эти свойства говорят о возможности эффективного возбуждения его эмиссии традиционно используемыми полупроводниковыми диодами с излучением в ближней ультрафиолетовой области.

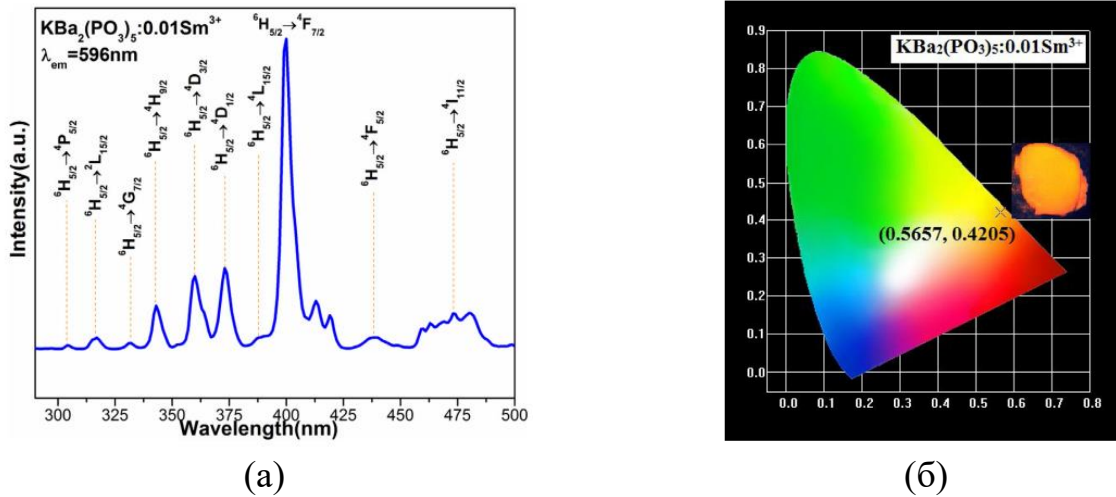


Рисунок 1.12 – (а) Спектр возбуждения люминесценции $\text{KBa}_2(\text{PO}_3)_5:\text{Sm}^{3+}$ ($\lambda = 596\text{ nm}$), (б) Диаграмма хроматичности $\text{KBa}_2(\text{PO}_3)_5:\text{Sm}^{3+}$ (CIE) [70]

Ионы Dy^{3+} характерны возможностью получения белого света от материала, его содержащего, без использования дополнительных примесей (см. п. 1.3) благодаря наличию излучательных переходов в синей и жёлтой спектральных областях.

В качестве примера можно привести работу А. Duragkar [71], в которой исследовались свойства $\text{Na}_2\text{CaMg}(\text{PO}_4)_2:\text{Dy}^{3+}$ (см. рисунок 1.13). Действительно, в спектре его люминесценции показаны линии в областях 475 и 625 нм, и имеется возможность эффективного возбуждения соответствующих переходов ультрафиолетовым излучением, что позволяет использовать данный люминофор в связке с ультрафиолетовым полупроводниковым светодиодом.

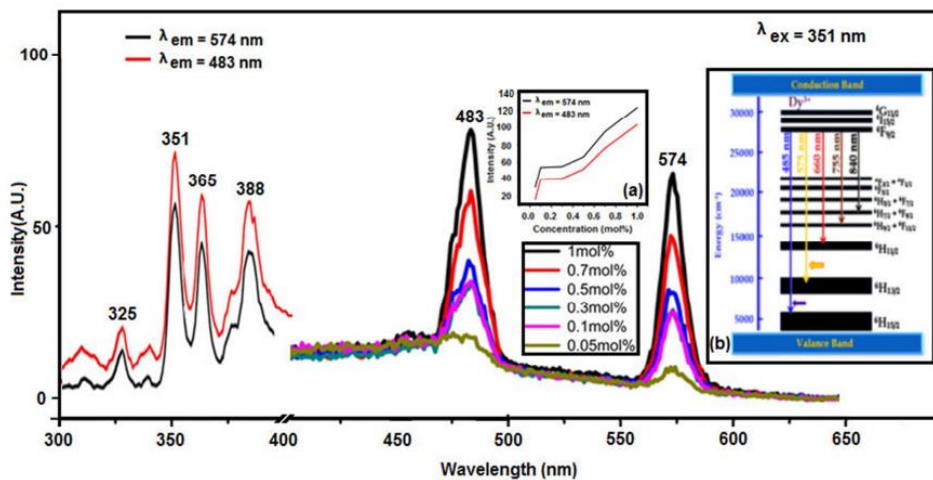


Рисунок 1.13 – Спектры люминесценции и возбуждения люминесценции $\text{Na}_2\text{CaMg}(\text{PO}_4)_2:\text{Dy}^{3+}$

Другой пример, который уже был показан в п. 1.3, это $\text{LiSrPO}_4:\text{Dy}^{3+}$. Спектр его люминесценции был изображён на рисунке 1.4. Диаграмма хроматичности объекта показывает, что цвет его свечения очень близок к чистому белому (рисунок 1.14). Как и в других объектах, в $\text{LiSrPO}_4:\text{Dy}^{3+}$ возможны возбуждающие переходы в ближней ультрафиолетовой области.

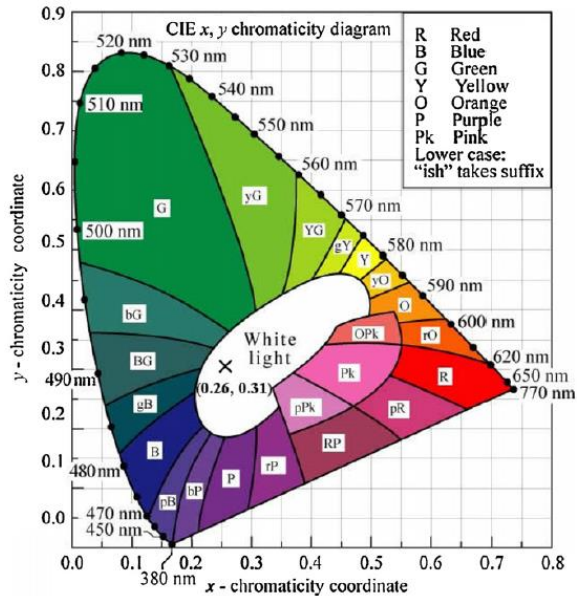


Рисунок 1.14 – Диаграмма хроматичности $\text{LiSrPO}_4:\text{Dy}^{3+}$ [26]

В продолжение темы, такие ионы как Dy^{3+} , Sm^{3+} и другие для повышения эффективности возбуждения ультрафиолетовым источником света могут использоваться совместно с ионами Pr^{3+} . В случае с Sm^{3+} , добавление в объект ионов празеодима также позволяет сместить цветовые координаты люминофора в красную область за счёт характерных для последнего излучательных переходов в названной области. Кроме того, между ионами празеодима и самария может наблюдаться перенос энергии, и, следовательно, усиление эмиссии последнего [72,73].

Однако, автору неизвестны работы, изучающие люминесценцию пар ионов $\text{Pr}^{3+}/\text{Dy}^{3+}$ и $\text{Pr}^{3+}/\text{Sm}^{3+}$ именно в фосфатных матрицах. Тем не менее, в качестве примера можно привести объекты из других классов соединений. Например, для $\text{CaTiO}_3:\text{Dy}^{3+}, \text{Pr}^{3+}$ в работе Q. Yin et. Al [74] показано смещение цветовых координат излучения люминофора в белый свет при увеличении концентрации Pr^{3+} (рисунок 1.15).

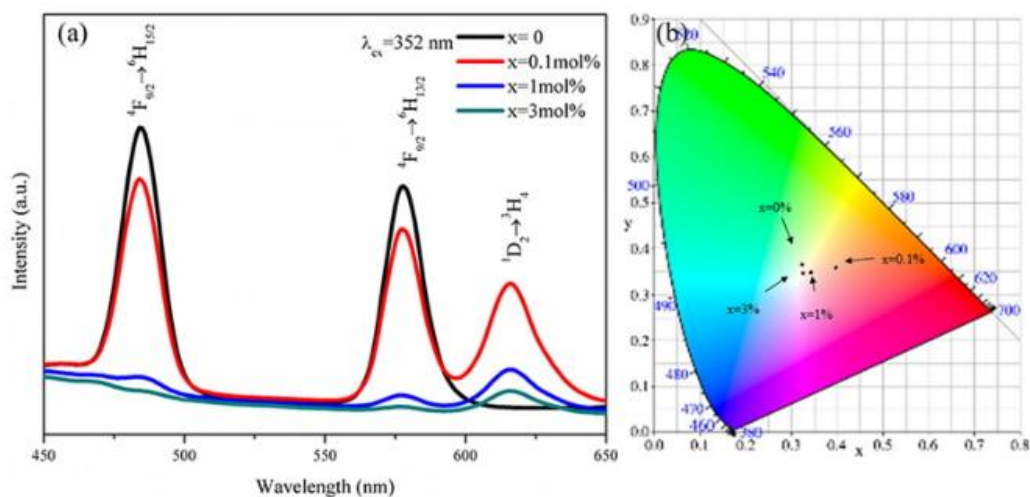


Рисунок 1.15 – (а) – Спектр люминесценции $\text{CaTiO}_3:\text{Dy}^{3+}, \text{Pr}^{3+}$, (б) Диаграмма хроматичности $\text{CaTiO}_3:\text{Dy}^{3+}, \text{Pr}^{3+}$ при разных концентрациях Pr^{3+} [74]

Таким образом, люминесценция соединений, легированных ионами Sm^{3+} и Dy^{3+} и солегированных ионами Pr^{3+} представляет собой новую область исследований потенциальных люминофоров для светодиодов.

1.6 Постановка целей и задач работы

Анализ литературных данных показывает, что фосфаты, активированные редкоземельными ионами, привлекают высокий интерес как перспективные оптические материалы для применения в различных областях. Это обусловлено рядом выдающихся свойств фосфатов, таких как возможный широкий диапазон оптической прозрачности (вплоть до области вакуумного ультрафиолета), низкая энергия фононов, химическая и термическая стабильность и так далее. Вместе с тем, многие исследования фосфатов как матриц оптических материалов находят те или иные недостатки таких матриц, что ограничивает эффективную люминесценцию самих матриц и/или ионов, введённых в качестве активаторов. Разнообразие ионов активаторов достаточно широко, но особый интерес привлекают ионы РЗЭ, характеризующиеся богатым спектром излучения.

Ионы РЗЭ, характеризующиеся быстрыми временами затухания люминесценции ($5d \rightarrow 4f$), особенно интересны в контексте современных сцинтилляторов, так как характерные времена затухания люминесценции ионов РЗЭ, таких как Ce^{3+} и Pr^{3+} составляет несколько десятков наносекунд. Ионы Pr^{3+} ,

при этом, изучаются и в другом направлении – как активаторы для люминофоров в источниках света, что обусловлено их способностью каскадной эмиссии, а при введении в качестве дополнительной примеси наряду с такими ионами РЗЭ как Sm^{3+} или Dy^{3+} и как усиливающие люминесценцию последних.

Как известно, сильное влияние на процессы конверсии энергии в ионах Pr^{3+} оказывает кристаллическое поле вокруг этих ионов. Литературные данные по люминесценции ионов Pr^{3+} в самых разных матрицах показывают широкое разнообразие его люминесцентных свойств. Однако, имеющихся данных о закономерностях влияния различных типов матриц, в частности, фосфатов, на эти свойства, а также о характерных для них дефектах кристаллической структуры недостаточно, несмотря на свидетельства схожих явлений в спектрах их люминесценции. Таким образом, научная проблема заключается в отсутствии обобщённых данных о дефектной структуре, закономерностях переноса энергии в фосфатах, легированных ионами Pr^{3+} и о перспективах их применения в том числе в областях, для которых критичны временные характеристики люминесценции.

В связи с этим, целью данной работы является комплексное исследование люминесцентных свойств некоторых фосфатов, легированных ионами Pr^{3+} или солегированных ионами Pr^{3+} и других РЗЭ.

Для достижения цели работы были поставлены следующие задачи:

1. Для микрокристаллических порошков LiSrPO_4 , KLuP_2O_7 , $\text{Sr}_9\text{Sc}(\text{PO}_4)_7$, $\text{Sr}_9\text{Lu}(\text{PO}_4)_7$, легированных редкоземельными ионами, исследовать люминесцентные свойства в широком интервале температур и энергий возбуждения люминесценции с применением различных экспериментальных методик.

2. На основе экспериментальных данных, полученных из спектроскопических исследований, выявить закономерности процессов переноса энергии в изучаемых фосфатных материалах.

3. Пользуясь данными спектроскопических исследований, определить роль матриц фосфатов, в том числе их дефектов, в процессах переноса энергии в

изучаемых объектах, а также их влияние на процессы релаксации электронных возбуждений ионов активатора.

4. Выявить и сформулировать общие свойства и особенности люминесценции ионов Pr^{3+} в матрицах фосфатов, преимущества и недостатки таких матриц.

2 ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1 Объекты исследования

В настоящей работе исследовался набор микрокристаллических порошков: KLuP_2O_7 , $\text{Sr}_9\text{Lu}(\text{PO}_4)_7$, $\text{Sr}_9\text{Sc}(\text{PO}_4)_7$, LiSrPO_4 , легированных ионами Pr^{3+} в концентрации 1 мол.%, а также микрокристаллические порошки LiSrPO_4 , солегированные парами ионов $\text{Pr}^{3+}/\text{Dy}^{3+}$, $\text{Pr}^{3+}/\text{Sm}^{3+}$, $\text{Pr}^{3+}/\text{Na}^+$ и $\text{Pr}^{3+}/\text{Mg}^{2+}$.

2.1.1 Синтез объектов исследования

Исследуемые объекты были синтезированы в разных лабораториях. Далее описываются методы, используемые для их синтеза.

1. Микрокристаллические порошки $\text{KLuP}_2\text{O}_7:\text{Pr}^{3+}$ стехиометрии $\text{KLu}_{0.99}\text{Pr}_{0.01}\text{P}_2\text{O}_7$ (то есть, содержащие 1 мол.% ионов Pr^{3+} , которые замещают ионы Lu^{3+}) были синтезированы методом твёрдофазного синтеза в лаборатории люминесцентных материалов университета Вероны (Италия). Высокочистые исходные материалы KNO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, Lu_2O_3 и Pr_6O_{11} были смешаны и подвергнуты термической обработке в горизонтальной печи в атмосфере воздуха в течение одного часа при температуре 400 °C и в течение 24 часов при температуре 750 °C с промежуточным перемалыванием.

2. Микрокристаллические порошки $\text{Sr}_9\text{Lu}(\text{PO}_4)_7:\text{Pr}^{3+}$ (1 мол.%) были синтезированы в Тайюаньском технологическом институте (Китай) с применением метода твёрдофазного синтеза. Исходные материалы SrCO_3 , Lu_2O_3 , $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, PrO_2 и 5 массовых % H_3BO_3 (флюс) были перемолоты в ступке и предварительно спечены в алюминиевом тигле при температуре 873 К в течение 3 часов, а затем спечены при температуре 1563 К в течение 3 часов.

3. Микрокристаллические порошки $\text{Sr}_9\text{Sc}(\text{PO}_4)_7:\text{Pr}^{3+}$ (1 мол.%) были синтезированы в лаборатории люминесцентных материалов Университета Вероны (Италия) методом твёрдофазного синтеза. Исходные материалы SrCO_3 , Sc_2O_3 , $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ и Pr_2O_3 были смешаны в ступке в течение получаса, затем помещены в тигель с крышкой и были спечены при температуре 1400 °C в течение 4 часов.

4. Микрокристаллические порошки $\text{LiSrPO}_4:\text{Pr}^{3+}$ (1 мол.%) были синтезированы в лаборатории люминесцентных материалов Университета Вероны (Италия). Стехиометрическое количество исходных материалов SrCO_3 , Li_2CO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ и Pr_6O_{11} были смешаны и спрессованы в таблетку. Таблетка была прогрета при температуре $1300\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 3 часов в горизонтальной печи в атмосфере воздуха при атмосферном давлении [75].

5. Микрокристаллические порошки $\text{LiSrPO}_4:\text{Pr}^{3+}$, солегирированные ионами Na^+ или Mg^{2+} (все допанты в концентрации 1 мол.%) были синтезированы в лаборатории люминесцентных материалов Университета Вероны (Италия).

6. Микрокристаллические порошки $\text{LiSrPO}_4:\text{Pr}^{3+}$, солегирированные ионами Dy^{3+} или Sm^{3+} (все допанты в концентрации 1 мол.%) были синтезированы в лаборатории люминесцентных материалов Университета Вероны (Италия).

2.1.2 Аттестация объектов исследования

В этом параграфе приводятся данные об аттестации объектов исследования, описание методов аттестации и данные о кристаллической структуре объектов.

1. $\text{KLuP}_2\text{O}_7:\text{Pr}^{3+}$.

Аттестация объекта проводилась с использованием метода порошковой рентгеновской дифракции с помощью дифрактометра Thermo ARL X'TRA, работающего в геометрии Брагг-Бретано с медным анодом источника рентгеновских лучей и твердотельного детектора на основе $\text{Si}(\text{Li})$ элемента Пельтье. Дифрактограммы были записаны со скоростью $0,4^\circ$ в секунду со временем экспозиции $0,72\text{ с}$ в диапазоне $2\theta = 5-90^\circ$. Записанная дифрактограмма представлена на рисунке 2.1 (а). Данные рентгеновской порошковой дифракции объекта находятся в соответствии с данными базы ICDD для KLuP_2O_7 (запись базы данных 01-076-7386). Дополнительных фаз в образце не обнаружено.

Объект кристаллизуется в моноклинной структуре пространственной группы $\text{P2}_1/\text{c}$. В кристаллической структуре объекта ионы Pr^{3+} замещают ионы Lu^{3+} , которые, в свою очередь, могут занимать лишь одну позицию с координационным

числом 6 точечной симметрии C_1 . При замещении позиции Lu^{3+} ионом Pr^{3+} наблюдается небольшое увеличение объема элементарной ячейки ($\sim 1 \text{ \AA}$) [76].

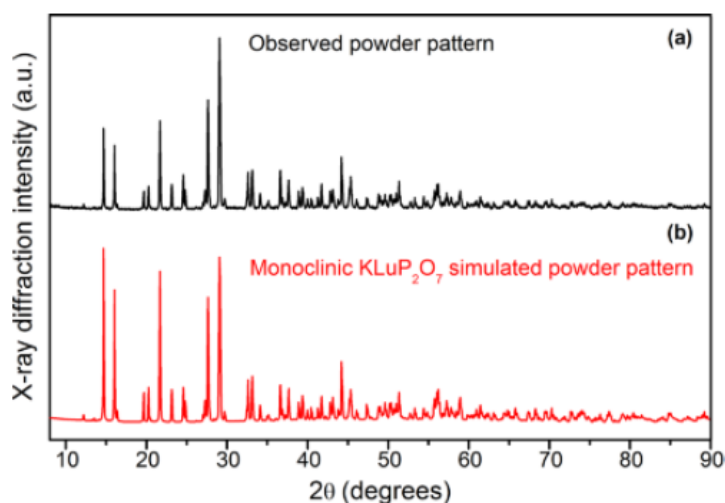


Рисунок 2.1 – Рентгеновская дифрактограмма $\text{KLuP}_2\text{O}_7:\text{Pr}^{3+}$ (1%) (a), смоделированная дифрактограмма образца KLuP_2O_7 по данным базы ICSD (запись PDF no. 01-076-7386) (b) [76]

2. $\text{Sr}_9\text{Sc}(\text{PO}_4)_7:\text{Pr}^{3+}$.

Фазовая чистота объекта подтверждена методом порошковой рентгеновской дифракции. Все пики в дифрактограмме находятся в соответствии со стандартными данными для соединения $\text{Sr}_9\text{In}(\text{PO}_4)_7$, согласно базе данных COD (номер 59722), дополнительных фаз не обнаружено. Дифрактограмма $\text{SrSc}(\text{PO}_4)_7:\text{Pr}^{3+}$ показана на рисунке 2.2. Объект характеризуется моноклинной структурой с пространственной группой $I2/a$. Постоянные решётки были определены по методу Ритвельда: $a = 18,0 \text{ \AA}$, $b = 10,65 \text{ \AA}$, $c = 18,34 \text{ \AA}$. Трёхвалентные ионы РЗЭ в данном объекте могут занимать как позиции ионов Sr^{2+} (наиболее вероятно) - всего 5 возможных позиций, так и ионов Sc^{3+} - одна позиция [77].

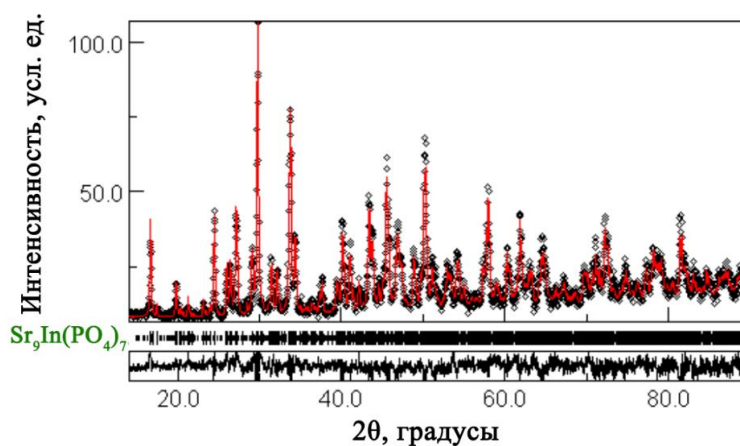


Рисунок 2.2 – Рентгеновская дифрактограмма $\text{SrSc}(\text{PO}_4)_7:\text{Pr}^{3+}$ (1 мол.%)

3. $\text{Sr}_9\text{Lu}(\text{PO}_4)_7:\text{Pr}^{3+}$.

Фазовая чистота объекта подтверждена методом порошковой рентгеновской дифракции с применением рентгеновского дифрактометра Shimadzu XRD-6000. Дифрактограмма объекта соответствует записи в базе данных ICSD для родственного соединения $\text{Sr}_9\text{In}(\text{PO}_4)_7$ (запись ICSD №59-722). Дифрактограмма образца в сравнении со стандартными данными из базы ICSD представлена на рисунке 2.3. Создания дополнительных фаз в структуре объекта при легировании ионами Pr^{3+} в концентрации 1% не обнаружено. Объект характеризуется моноклинной фазой и пространственной группой $I2/a$. Трёхвалентные ионы РЗЭ в данном объекте могут занимать как позиции ионов Sr^{2+} (наиболее вероятно), так и ионов Lu^{3+} [77].

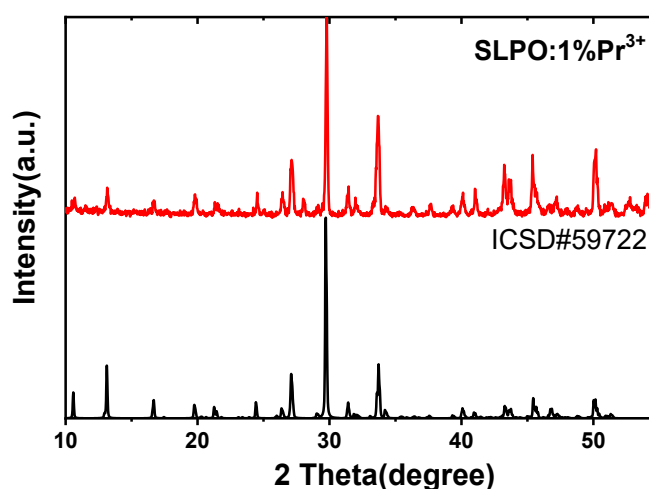


Рисунок 2.3 – Дифрактограмма $\text{Sr}_9\text{Lu}(\text{PO}_4)_7:\text{Pr}^{3+}$ (1%) в сравнении со стандартными данными из базы ICSD

4. $\text{LiSrPO}_4:\text{Pr}^{3+}$ (+ Na^+ , Mg^{2+} , Dy^{3+} , Sm^{3+}).

Аттестация объектов проводилась методом порошковой рентгеновской дифракции. Было обнаружено, что все объекты LiSrPO_4 , легированные перечисленными ионами, имеют структуру, схожую с LiRbSO_4 , с замещением Rb на Sr и S на P [78]. Материалы обладают моноклинной структурой с пространственной группой $P2_1/c$ и постоянными решётки примерно равными $a = 4,99 \text{ \AA}$, $b = 8,66 \text{ \AA}$, $c = 8,20 \text{ \AA}$. Дифрактограммы и уточнение по методу Ритвельда для образцов представлены на рисунке 2.4. В объектах $\text{LiSrPO}_4:\text{Pr}^{3+}$, солегированных перечисленными ионами, однако, присутствуют примесные фазы, которые пока не были идентифицированы. Их концентрация не превышает 10%. В связи с этим, рассуждения о причинах различия люминесцентных свойств объектов стоит проводить с осторожностью.

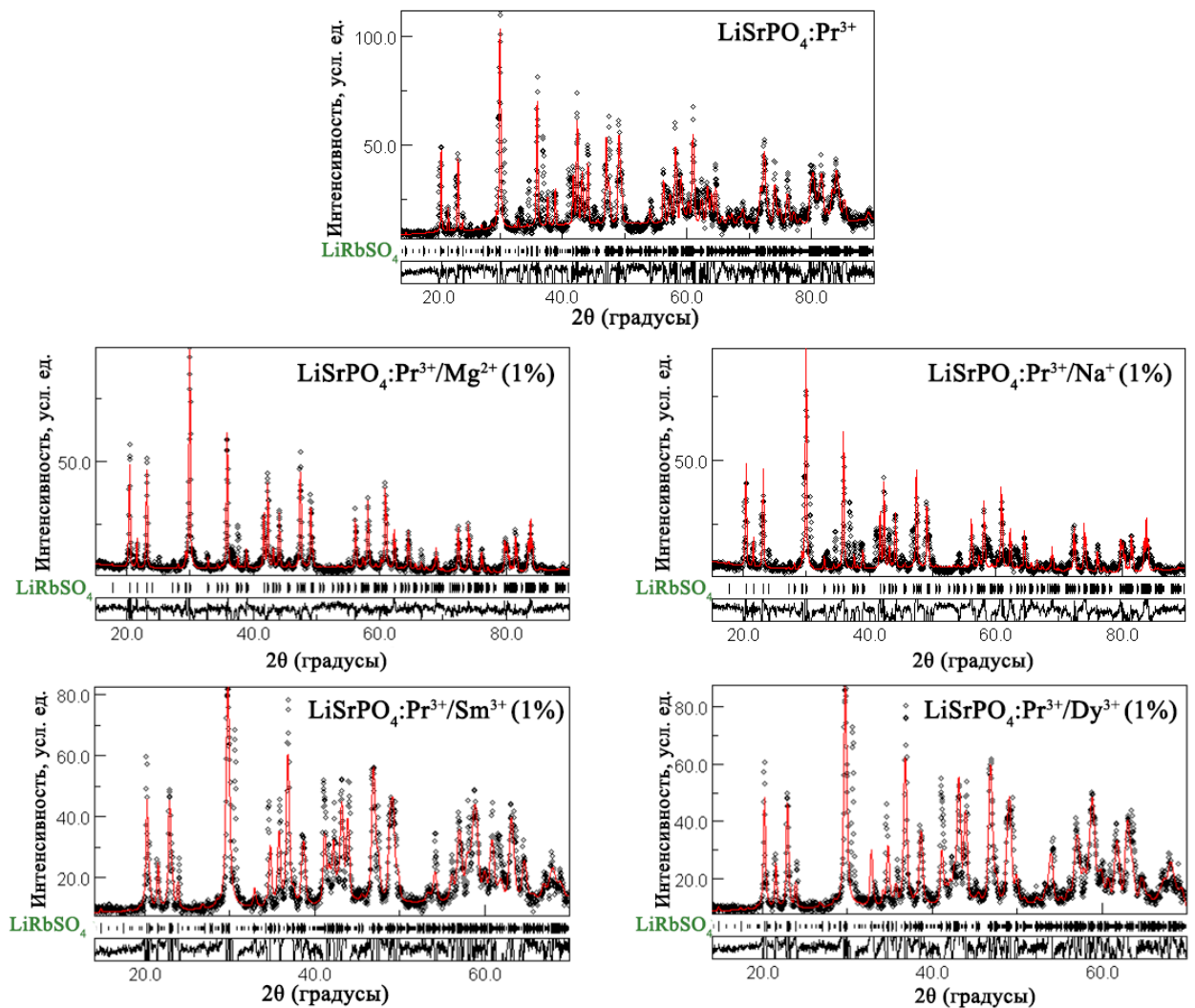


Рисунок 2.4 – Дифрактограммы $\text{LiSrPO}_4:\text{Pr}^{3+}$ (+ Na^+ , Mg^{2+} , Sm^{3+} , Dy^{3+})

Также стоит отметить, что в данном объекте трёхвалентные ионы РЗЭ наиболее вероятно занимают места ионов Sr^{2+} [79], что следует учитывать при анализе спектроскопических данных, так как такое расположение создаёт избыточный заряд и может приводить к созданию дефектов кристаллической структуры, которые связаны с необходимостью компенсации заряда.

2.2 Методы исследования

Для исследования спектрально-люминесцентных свойств объектов был применён широкий ряд экспериментальных методик: фотолюминесцентная спектроскопия в видимом, ультрафиолетовом (УФ) и вакуумном ультрафиолетовом (ВУФ) диапазонах (в том числе с применением синхротронного излучения), рентгенолюминесцентная спектроскопия (в том числе с применением синхротронного излучения), импульсная катодолюминесцентная спектроскопия с временным разрешением. Измерения проводились в диапазоне температур от 5 до 700 К.

2.2.1 Фотолюминесцентная спектроскопия

Спектры фотолюминесценции (ФЛ) для разных объектов были получены в нескольких лабораториях с применением различного оборудования.

Часть спектров ФЛ и возбуждения люминесценции (СВЛ) с возбуждением в области 4-6 эВ была записана в лаборатории физики твёрдого тела Уральского федерального университета (г. Екатеринбург, Россия). В этой лаборатории для записи спектров использовалась газоразрядная дейтериевая лампа ДДС-400 (400 Вт), два призматических монохроматора типа ДМР-4 и фотоэлектронный умножитель R6358-10 (Hamamatsu) [80]. В той же лаборатории использовалась установка на основе спектрофлюориметра Horiba iXR320, укомплектованная охлаждаемой CCD-камерой и безозоновой ксеноновой лампой. Все спектры возбуждения люминесценции, полученные на этой установке, были нормированы на равное число падающих фотонов с использованием жёлтого люмогена, который имеет постоянный квантовый выход в используемом спектральном диапазоне.

Спектры фотолюминесценции были скорректированы на спектральную чувствительность регистрирующей системы.

Исследование спектров ФЛ и СВЛ с применением возбуждения в ВУФ-области проводилось в лаборатории физики ионных кристаллов Университета Тарту (г. Тарту, Эстония). В установке использовалась дейтериевая газоразрядная лампа мощностью 150 Вт Hamamatsu L1835, первичный монохроматор McPherson 234/302, вторичный монохроматор Andor Shamrock 303i-B и счётчик фотонов H8259-01. Для избавления от влияния вторых порядков возбуждающего света также использовались цветные стеклянные фильтры. Измерения проводились в диапазоне от 5 до 300 К, для чего образцы помещались в гелиевый криостат закрытого цикла производства Advanced Research System, Inc.

Также были проведены измерения спектров ФЛ и СВЛ с применением синхротронного излучения, что позволило расширить диапазон энергии возбуждающего излучения, а также повысить спектральное разрешение. Эти эксперименты были проведены в лаборатории MAX IV (г. Лунд, Швеция) на канале FinEstBeAMS [81]. Все спектры, измеренные на этой установке, были записаны при температуре 5 К в диапазоне энергий возбуждения 4,5-11 эВ. Для регистрации сигнала использовался монохроматор Andor Shamrock SR-303i. Для подавления вторых порядков возбуждающего излучения использовались фильтры (кварцевое стекло или MgF_2 в зависимости от энергии возбуждения). Спектры возбуждения, измеренные этим методом, были нормированы на калибровочную кривую, полученную с помощью диода AXUV-100G.

2.2.2 Рентгенолюминесцентная спектроскопия

Спектры рентгенолюминесценции (РЛ) объектов были записаны с применением двух различных методик.

Во-первых, часть спектров рентгенолюминесценции была получена с использованием аппарата УРС-55А в лаборатории физики твердого тела Уральского федерального университета (Екатеринбург, Россия) (рентгеновская трубка БСВ-2, 30 кВ, 10 мА, медный анод), монохроматора ЛОМО МДР-23 и фотоэлектронного умножителя ФЭУ-106. С использованием этой установки были

записаны также кривые термостимулированной люминесценции в диапазоне 90-500 К после облучения рентгеновскими лучами при температуре 90 К со скоростью нагрева 0,33 К/с [80].

Спектры РЛ и кинетики затухания люминесценции при возбуждении монохроматическим рентгеновским синхротронным излучением (энергия 3-60 кэВ, FWHM импульса 1 нс, частота ~8 МГц) были получены на пучке №6 на накопительном кольце ВЭПП-3 Института ядерной физики им. Будкера (Новосибирск, Россия). Система регистрации включала монохроматор SOL Instruments MS2004 с высокоскоростным диссектором LI-602 [82].

2.2.3 Импульсная катодолюминесцентная спектроскопия с временным разрешением

Измерение спектров импульсной катодолюминесценции (ИКЛ) и кинетик затухания катодолюминесценции проводилось в лаборатории физики ионных кристаллов Университета Тарту (Тарту, Эстония). В качестве источника возбуждающего излучения использовалась импульсная электронная пушка Радан-330А ($E = 120$ кэВ, FWHM импульса 200 пс, частота 5 Гц). Для регистрации сигнала применялся монохроматор Andor Shamrock 303i с MCP-ПМТ детектором. Спектры импульсной катодолюминесценции были записаны с временным разрешением в «быстром» (0-32 нс) и «полном» (0-2 мс) временных окнах. Здесь под временным окном следует понимать интервал времени после возбуждающего импульса, в течение которого регистрируется сигнал от образца. Измерения проводились в диапазоне температур 5-700 К, для чего образцы помещались в гелиевый криостат закрытого цикла производства Advanced Research System, Inc.

Описанная методика была валидирована в работе [A4], в которой была продемонстрирована достоверность результатов, полученных с её применением.

2.2.4 Измерение кинетики затухания люминесценции

Временные характеристики люминесценции объектов изучались посредством использования импульсного возбуждения: как методом ИКЛ, так и высокочастотным синхротронным излучением в рентгеновском диапазоне. Кривые

кинетики затухания люминесценции аппроксимируются мультиэкспоненциальным приближением вида:

$$I(t)=I_0+\sum A_i*\exp(-\frac{t}{\tau_i}), \quad (1)$$

где I_0 – вклад фонового уровня интенсивности, A_i – амплитудный максимум каждой экспоненциальной компоненты со временем жизни τ_i .

2.3 Выводы по главе 2

1. Для исследования были выбраны микрокристаллические порошки $KLuP_2O_7$, $Sr_9Lu(PO_4)_7$, $Sr_9Sc(PO_4)_7$, $LiSrPO_4$, легированные ионами Pr^{3+} в концентрации 1 мол.%, а также микрокристаллические порошки $LiSrPO_4$, солегированные ионами Pr^{3+} и Dy^{3+} или Sm^{3+} , полученные методом твёрдофазного синтеза в лабораториях Университета Вероны и Тайюаньского университета.

2. Для аттестации исследуемых образцов использовались методы порошковой рентгеновской дифракции.

3. Для исследования спектрально-люминесцентных свойств объектов был применён широкий ряд экспериментальных методик: фотолюминесцентная спектроскопия в видимом, ультрафиолетовом (УФ) и вакуумном ультрафиолетовом (ВУФ) диапазонах (в том числе с применением синхротронного излучения), рентгенолюминесцентная спектроскопия (в том числе с применением синхротронного излучения), импульсная катодолюминесцентная спектроскопия с временным разрешением. Измерения проводились в диапазоне температур от 5 до 700 К.

4. Временные характеристики люминесценции изучались с использованием метода ИКЛ и высокочастотного синхротронного излучения в рентгеновском диапазоне.

3 ВНУТРИЦЕНТРОВАЯ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ИОНОВ ПРАЗЕОДИМА В ФОСФАТАХ

В данной главе используются материалы, опубликованные в статьях [A1, A3-A5].

В данной главе рассматриваются люминесцентные свойства фосфатов LiSrPO_4 , $\text{Sr}_9\text{Lu}(\text{PO}_4)_7$ и $\text{Sr}_9\text{Sc}(\text{PO}_4)_7$, KLuP_2O_7 , легированных ионами Pr^{3+} , при разных видах возбуждения в широком диапазоне энергий в диапазоне температур от 5 до 700 К.

3.1 Люминесцентные свойства $\text{LiSrPO}_4:\text{Pr}^{3+}$

3.1.1 Импульсная катодолюминесцентная спектроскопия

На рисунке 3.1 (а) представлен спектр ИКЛ кристаллического порошка LiSrPO_4 , легированного ионами Pr^{3+} в концентрации 1 мол.%. Основные энергетические переходы помечены на рисунке. Спектр представлен набором линий и полос, соответствующих как быстрым межконфигурационным переходам Pr^{3+} ионов ($5d^1 4f^1 \rightarrow 4f^2$) (доминируют в спектре), так и медленным внутрiconфигурационным переходам ($4f \rightarrow 4f$). Разделение полосы межконфигурационных переходов обусловлено мультиплетностью основного 3H_4 состояния.

Ранее в работе [75] был продемонстрирован спектр ИКЛ $\text{LiSrPO}_4:\text{Pr}^{3+}$, записанный в «быстром» временном окне – то есть, при регистрации сигнала в пределах 0-32 нс (рисунок 3.2, пунктирная кривая). Как и ожидается, при ограничении временного окна измерения, из спектра исчезают полосы переходов $4f \rightarrow 4f$, так как они характеризуются длительностью в микросекундном диапазоне. Слабые по интенсивности полосы в области 400 и 480 нм могут быть отнесены к переходам из $5d$ конфигурации в высокие возбуждённые состояния $4f$ конфигурации. Стоит заметить, что в области 400-500 нм в спектре ИКЛ присутствует «фоновая» полоса, которая в том числе может быть связана с эмиссией дефектов. Это предположение рассматривается более подробно в главе 6.

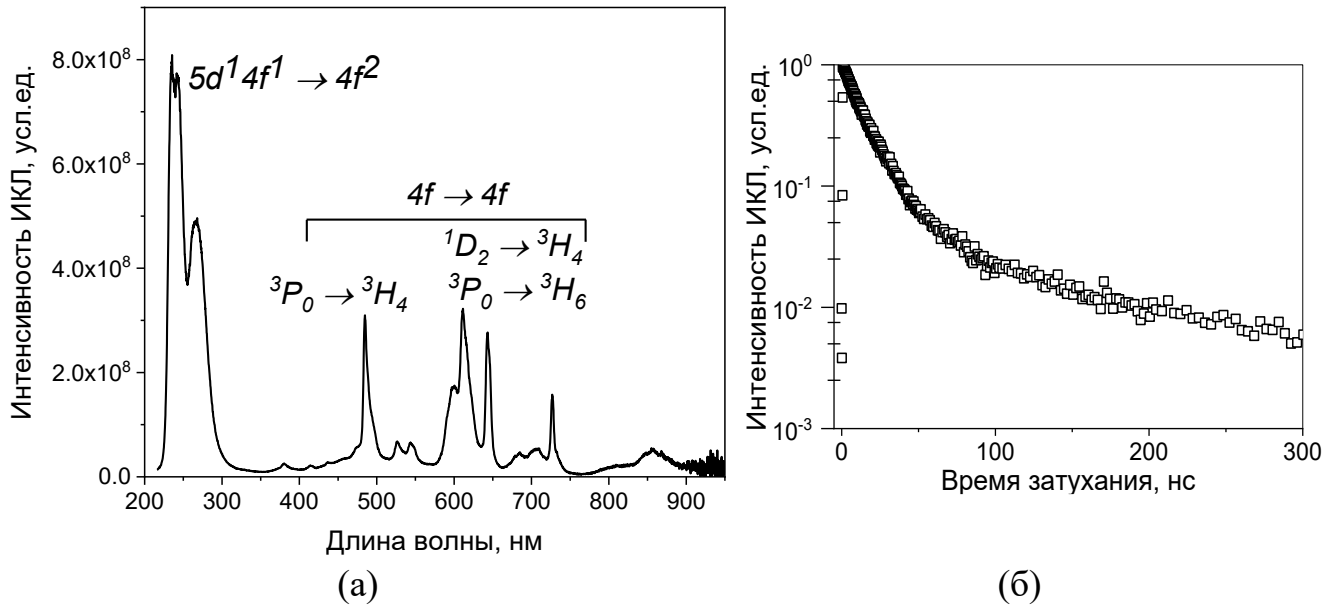


Рисунок 3.1 – (а) Спектр ИКЛ LiSrPO₄:Pr³⁺ (1%), T = 295 К; (б) Кинетика затухания люминесценции LiSrPO₄:Pr³⁺, измеренная на длине волны излучения $\lambda = 265$ нм, T = 295 К

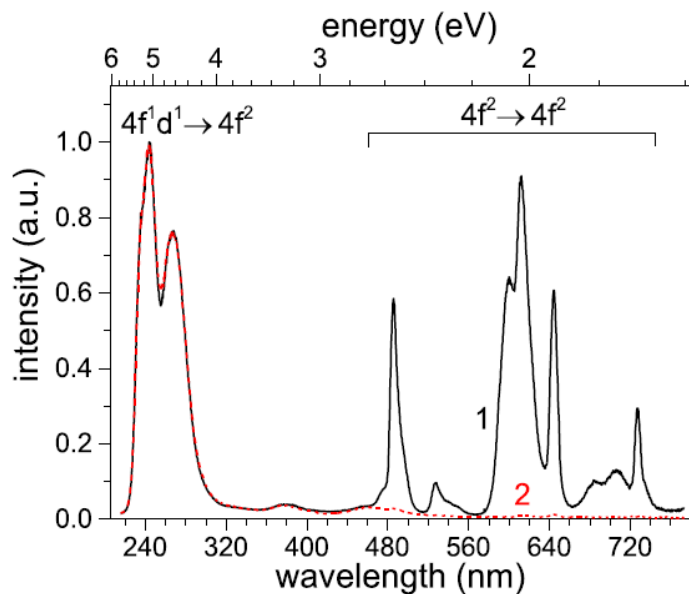


Рисунок 3.2 – Спектры ИКЛ LiSrPO₄:Pr³⁺, измеренные в разных временных окнах: «полном» (0-2 мс) (1) и «быстром» (0-32 нс) (2), T = 295 К [75]

Наряду со спектрами люминесценции, на установке ИКЛ была измерена кинетика затухания люминесценции LiSrPO₄:Pr³⁺ (длина волны излучения $\lambda = 265$ нм, $5d^1 4f^1 \rightarrow 4f$ переход). Полученная кривая кинетики затухания представлена на рисунке 3.1 (б). Кривая аппроксимируется по выражению (1) двумя экспоненциальными компонентами с параметрами $\tau_1 = 18$ нс, $\tau_2 = 100$ нс,

при этом вклад второго – медленного – компонента составляет порядка 1%. Это говорит о протекании замедленных процессов рекомбинации, которые могут быть связаны с захватом носителей заряда на ловушки в матрице. Наличие дефектов в матрице LiSrPO_4 было подтверждено в работе [75]. Дефекты кристаллической решётки данного образца могут быть связаны с необходимостью компенсации заряда, избыточность которого создается из-за замещения ионами Pr^{3+} позиций двухвалентных ионов Sr^{2+} .

3.1.2 Фотолюминесцентная спектроскопия при селективном возбуждении

Люминесцентная спектроскопия при селективном фотовозбуждении позволяет получить представление о процессах переноса энергии в исследуемом объекте. В связи с этим были измерены спектры фотолюминесценции (ФЛ) и возбуждения ФЛ $\text{LiSrPO}_4:\text{Pr}^{3+}$ с возбуждением в области ближнего и вакуумного ультрафиолета, в том числе с применением синхротронного излучения, которое позволяет получить более высокое разрешение.

В первую очередь были измерены спектры возбуждения внутрицентральной люминесценции объекта. Набор таких спектров для разных полос и линий эмиссии ($4f \rightarrow 4f - 482$ нм, $5d \rightarrow 4f - 265$ нм) переходы изображен на рисунке 3.3 (а). В спектрах выделяются три основные полосы с центрами в 225 нм, 190 нм и 160 нм.

Первые две полосы в спектрах возбуждения могут быть отнесены к возбуждающим переходам $4f^2 \rightarrow 4f^1 5d^1$. Существование сразу двух полос таких переходов связано с расщеплением полосы смешанных $5d^1 4f^1$ состояний кристаллическим полем. Связь перехода, отмеченного полосой с центром в 225 нм можно подтвердить на основе данных для спектра возбуждения люминесценции ионов Ce^{3+} в LiSrPO_4 . Как было определено в работе Dorenbos et. al [83], низший по энергии возбуждающий переход $4f^2 \rightarrow 4f^1 5d^1$ ионов Pr^{3+} будет смещён относительно этого перехода ионов Ce^{3+} в одной и той же матрице приблизительно на $12\,500\text{ см}^{-1}$. В работе [84] переход $4f^2 \rightarrow 4f^1 5d^1$ ионов Ce^{3+} в матрице LiSrPO_4 был идентифицирован около 315 нм, тогда для $\text{Pr}^{3+}:\text{LiSrPO}_4$ такой переход должен находиться в области 225 нм, что соответствует полученным экспериментальным наблюдениям.

Третья полоса (160 нм) описывает собственное поглощение матрицы, а именно межзонные переходы комплексов $[\text{PO}_4]^{3-}$. Это заключение делается на основе рассчитанных в работе S. Saito et. al [85] энергий переходов в группах $[\text{PO}_4]^{3-}$ и данных о многих других фосфатах, в которых эта полоса была обнаружена и идентифицирована в области 140-180 нм, например в YPO_4 , $\text{Sr}_3\text{Gd}(\text{PO}_4)_3$, $\text{Na}_3\text{Gd}(\text{PO}_4)_2$ [86].

Важной информацией, которую дают спектры возбуждения $\text{LiSrPO}_4:\text{Pr}^{3+}$, является также отсутствие заметного пика в области 215 нм, который соответствовал бы заселению верхнего возбуждённого состояния $4f$ конфигурации иона Pr^{3+} (1S_0). Это говорит о том, что данное состояние находится выше полосы смешанных $5d^1 4f^1$ состояний, поэтому каскадная эмиссия в данном материале не наблюдается.

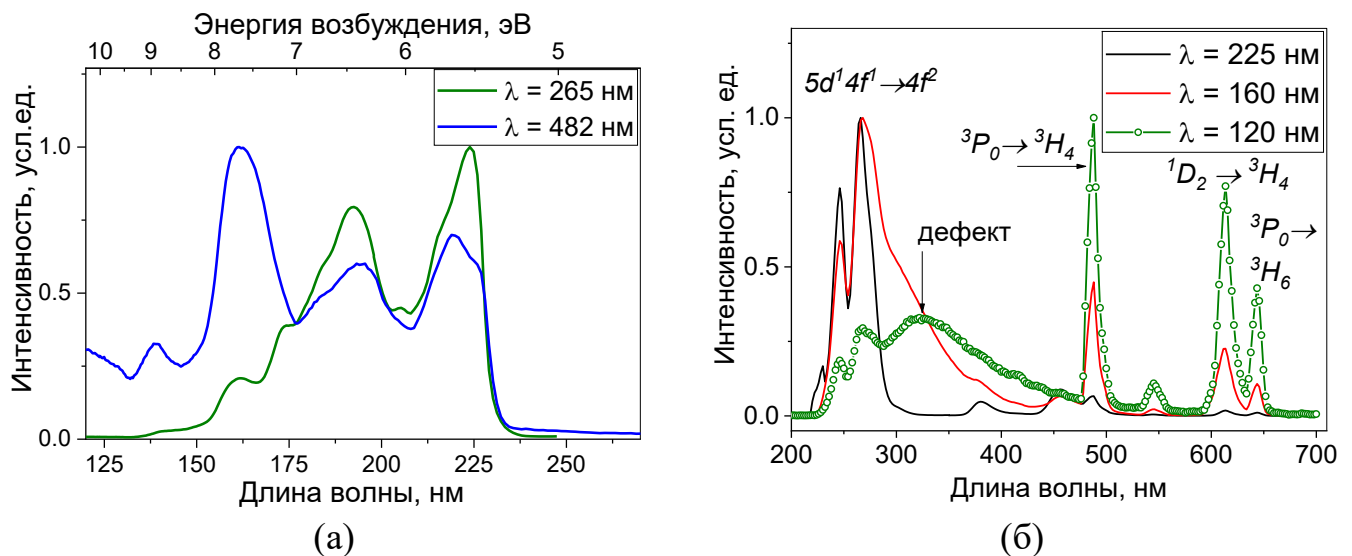


Рисунок 3.3 – (а) Спектры возбуждения ФЛ $\text{LiSrPO}_4:\text{Pr}^{3+}$ для эмиссии на длинах волн $\lambda = 265$ нм, 482 нм, $T = 7$ К; (б) Спектры ФЛ $\text{LiSrPO}_4:\text{Pr}^{3+}$ при возбуждении синхротронным излучением $\lambda = 225$ нм, 160 нм, 120 нм, $T = 7$ К

Спектры возбуждения люминесценции $\text{LiSrPO}_4:\text{Pr}^{3+}$ позволяют также оценить стоксов сдвиг эмиссии Pr^{3+} в этом материале: его величина составляет ~ 3840 cm^{-1} (0,45 эВ), что выше значения, определённого в работе [2] (3200 cm^{-1} , 0,37 эВ) для исключительного присутствия в спектре люминесценции Pr^{3+} быстрых излучательных переходов. Это свойство и обуславливает присутствие в спектрах люминесценции материала обоих типов излучательных переходов Pr^{3+} .

Имея данные о способах возбуждения люминесценции $\text{LiSrPO}_4:\text{Pr}^{3+}$, можно получить спектры ФЛ объекта при селективном возбуждении. На рисунке 3.6 (б) показаны спектры ФЛ $\text{LiSrPO}_4:\text{Pr}^{3+}$, записанные при энергиях возбуждения 5,5 эВ (225 нм, внутрицентровое возбуждение Pr^{3+}), 7,7 эВ (160 нм, поглощение групп $[\text{PO}_4]^{3-}$) и 10,3 эВ (120 нм, межзонное возбуждение). На рисунке отмечены основные переходы иона Pr^{3+} . Как и в спектрах ИКЛ, при всех перечисленных энергиях возбуждения в спектрах ФЛ наблюдаются основные полосы и линии переходов иона Pr^{3+} , однако при высоких энергиях возбуждения в спектрах появляются дополнительные полосы с центрами в области 300 нм и 340 нм, которые нельзя связать с собственной эмиссией Pr^{3+} . Предположительно, происхождение этих полос связано с эмиссией дефектов. Обсуждению природы этого свечения посвящена глава 6. Можно также отметить снижение эффективности возбуждения $5d \rightarrow 4f$ переходов с ростом энергии возбуждения, при этом относительная интенсивность внутриконфигурационных $4f \rightarrow 4f$ переходов растёт.

3.1.3 Рентгенолюминесцентная спектроскопия

Спектральная картина при возбуждении рентгеновскими лучами (синхротронное излучение), соответствует продемонстрированной выше при селективном фотовозбуждении и импульсном возбуждении катодными лучами (рисунок 3.4 (а)). Спектр описывается полосой межконфигурационных $5d \rightarrow 4f$ переходов и линиями $4f \rightarrow 4f$ переходов ионов Pr^{3+} . Отметить следует то, что при возбуждении рентгеновскими лучами относительный выход первого типа переходов становится выше.

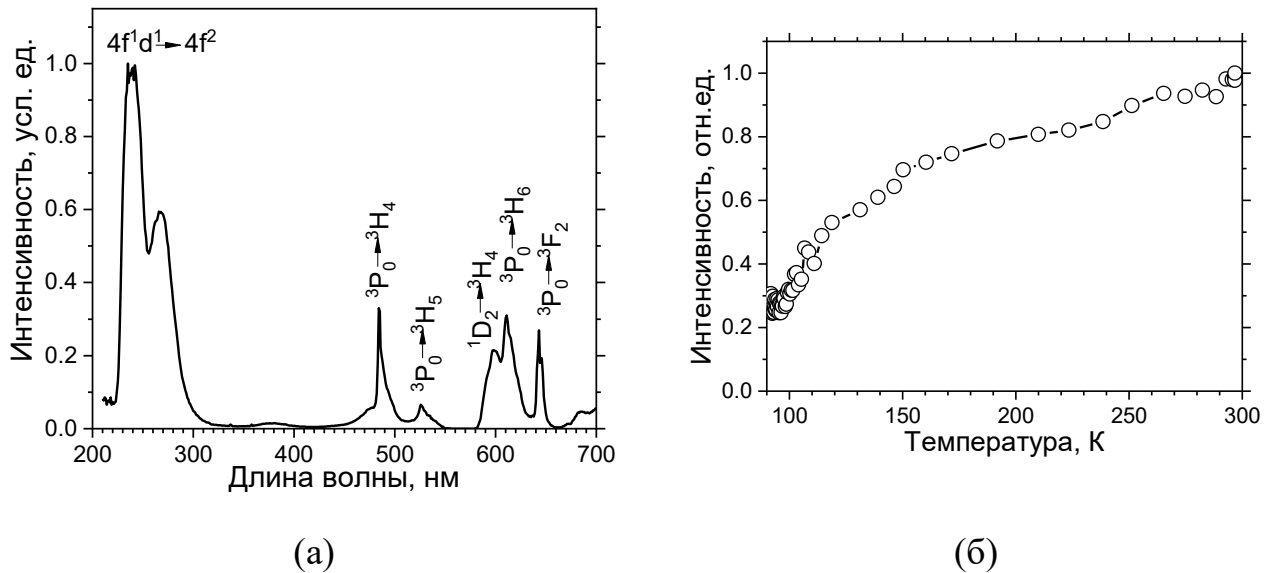


Рисунок 3.4 – (а) Спектр РЛ при возбуждении синхротронным излучением $\text{LiSrPO}_4:\text{Pr}^{3+}$, $T = 295 \text{ K}$; (б) Температурная зависимость выхода РЛ $\text{LiSrPO}_4:\text{Pr}^{3+}$, $\lambda = 265 \text{ nm}$

3.1.4 Температурная зависимость выхода люминесценции

На рисунке 3.4 (б) показана температурная зависимость выхода РЛ $\text{LiSrPO}_4:\text{Pr}^{3+}$. Возрастание выхода люминесценции с температурой рождает предположение о наличии альтернативных (конкурирующих) каналов захвата носителей заряда. Можно предположить, что при низкой температуре облучение рентгеновскими лучами созданные носители заряда могут быть захвачены на ловушки, ассоциированные с дефектами, вследствие чего рекомбинационная люминесценция подавляется. С ростом температуры происходит делокализация захваченных носителей заряда. Присутствие дефектов кристаллической структуры в LiSrPO_4 подтверждается измерением кривых термостимулированной люминесценции (рассматривается далее в главе 6).

Традиционно кривые температурной зависимости выхода люминесценции аппроксимируются по формуле Мотта:

$$I(T) = I_0 \cdot A \cdot \exp\left(-\frac{\varepsilon_A}{k_B T}\right), \quad (2)$$

где ε_A – энергия активации тушения, k_B – постоянная Больцмана.

Температурная зависимость выхода люминесценции $\text{LiSrPO}_4:\text{Pr}^{3+}$ данной формулой не аппроксимируется.

3.2 Люминесцентные свойства $\text{Sr}_9\text{Lu}(\text{PO}_4)_7:\text{Pr}^{3+}$

3.2.1 Импульсная катодолюминесцентная спектроскопия

На рисунке 3.5 (а) представлены спектры ИКЛ $\text{Sr}_9\text{Lu}(\text{PO}_4)_7:\text{Pr}^{3+}$ (1 мол.%), измеренные при регистрации сигнала во временных окнах: «быстром» (0-32 нс) и «полном» (0-2 мс). В спектре, записанном в «быстром» временном окне, как и ожидается, присутствуют исключительно полосы быстрых межконфигурационных переходов Pr^{3+} . При увеличении временного окна записи спектра до 2 мс в спектре можно выделить три типа линий и полос. Во-первых, это полосы, соответствующие переходам $5d^1 4f^1 \rightarrow 4f^2$ ионов Pr^{3+} в мультиплет основного состояния 3H_J . Во-вторых, присутствуют линии $4f \rightarrow 4f$ переходов. Одновременное проявление в спектре обоих типов излучательных переходов говорит о положении полосы смешанной $5d^1 4f^1$ конфигурации в пересечении с верхним возбуждённым состоянием 1S_0 $4f$ конфигурации. В-третьих, в спектре обнаруживаются две широкие полосы, которые не могут быть связаны с собственной люминесценцией примесного иона, их максимумы расположены в областях ~ 350 нм и ~ 500 нм. Наиболее вероятно, это излучение связано с дефектами кристаллической структуры $\text{Sr}_9\text{Lu}(\text{PO}_4)_7:\text{Pr}^{3+}$. Спектры, записанные в разных временных окнах, на рисунке 3.5 (а) приводятся в абсолютном масштабе для более наглядного представления о временных характеристиках люминесценции объекта. Так, значительное уменьшение интенсивности полос в области 200-300 нм говорит о присутствии медленных компонент в кинетике затухания межконфигурационной люминесценции примесного иона.

Кинетика затухания люминесценции иона Pr^{3+} в матрице $\text{Sr}_9\text{Lu}(\text{PO}_4)_7$ (рисунок 3.5 (б)) описывается мультиэкспоненциальным приближением (1) с временами затухания $\tau_1 = 25$ нс, $\tau_2 \sim 300$ нс, при этом амплитуда последней компоненты приближается к порядку 10^{-3} . Этап нарастания кинетики затухания незначителен. Наличие «медленной» компоненты кинетики затухания люминесценции можно связать с процессами захвата носителей заряда на дефекты кристаллической решётки.

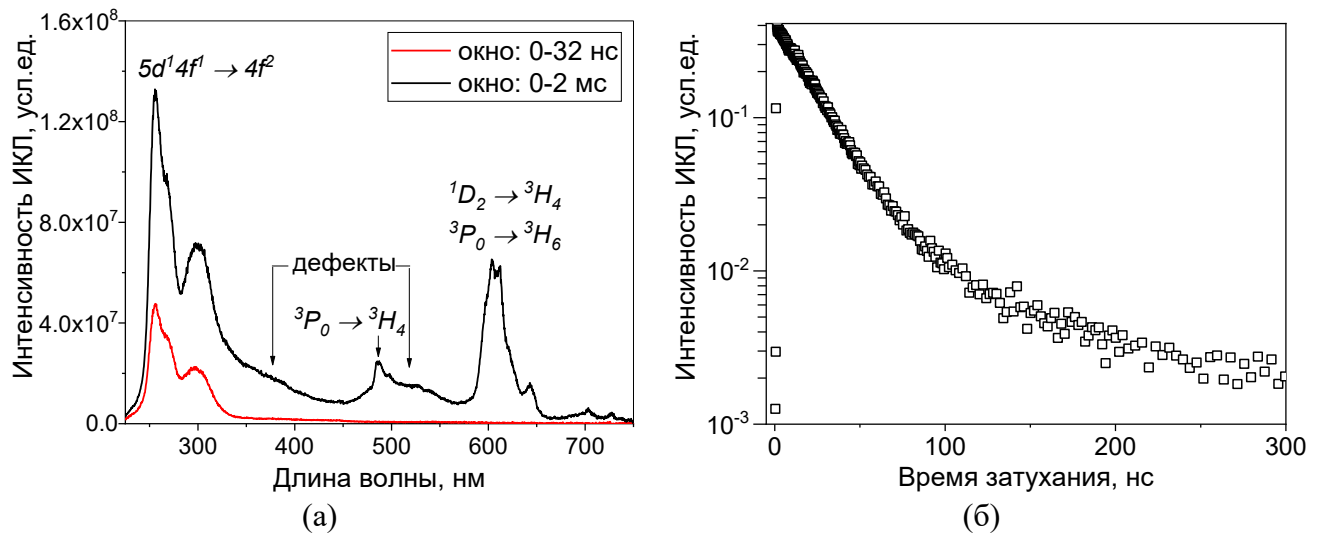


Рисунок 3.5 – (а) Спектры ИКЛ $\text{Sr}_9\text{Lu}(\text{PO}_4)_7:\text{Pr}^{3+}$ в разных временных окнах: «быстром» (0-32 нс) и «полном» (0-2 мс), (б) Кинетика затухания ИКЛ $\text{Sr}_9\text{Lu}(\text{PO}_4)_7:\text{Pr}^{3+}$, $\lambda_{\text{изл}} = 267$ нм, $T = 295$ К

3.2.2 Фотолюминесцентная спектроскопия при селективном возбуждении

Для изучения люминесцентных свойств $\text{Sr}_9\text{Lu}(\text{PO}_4)_7:\text{Pr}^{3+}$ при селективном фотовозбуждении в первую очередь были измерены спектры возбуждения люминесценции для основных излучательных переходов ($4f \rightarrow 4f$, $5d \rightarrow 4f$) (рисунок 3.6 (а)). В этих спектрах можно выделить три основных полосы с центрами в 5,6 эВ (220 нм), 5,3 эВ (235 нм) и 5 эВ (247 нм). Первые две вероятнее всего относятся к внутрицентровому возбуждению ионов Pr^{3+} . Однако, полоса с центром в области 5 эВ не может быть связана с переходами внутри иона Pr^{3+} , и предположительно относится к возбуждению переносом энергии с некоторого дефекта. Эта гипотеза рассматривается далее в главе 6, но в данный момент подробное обсуждение этого явления опускается.

Спектры возбуждения люминесценции объекта позволяют оценить величину стоксового сдвига в материале. В $\text{Sr}_9\text{Lu}(\text{PO}_4)_7:\text{Pr}^{3+}$ стоксов сдвиг для первого излучательного перехода $5d^1 4f^1 \rightarrow 4f^2$ составляет порядка ~ 4600 cm^{-1} (0,53 эВ). В то же время полоса межконфигурационных излучательных переходов ограничивается снизу в районе 45000 cm^{-1} , тогда как уровень 1S_0 находится в области 47000 cm^{-1} . Таким образом, в $\text{Sr}_9\text{Lu}(\text{PO}_4)_7:\text{Pr}^{3+}$ соблюдаются условия для

присутствия в спектре люминесценции излучательных быстрых межконфигурационных переходов.

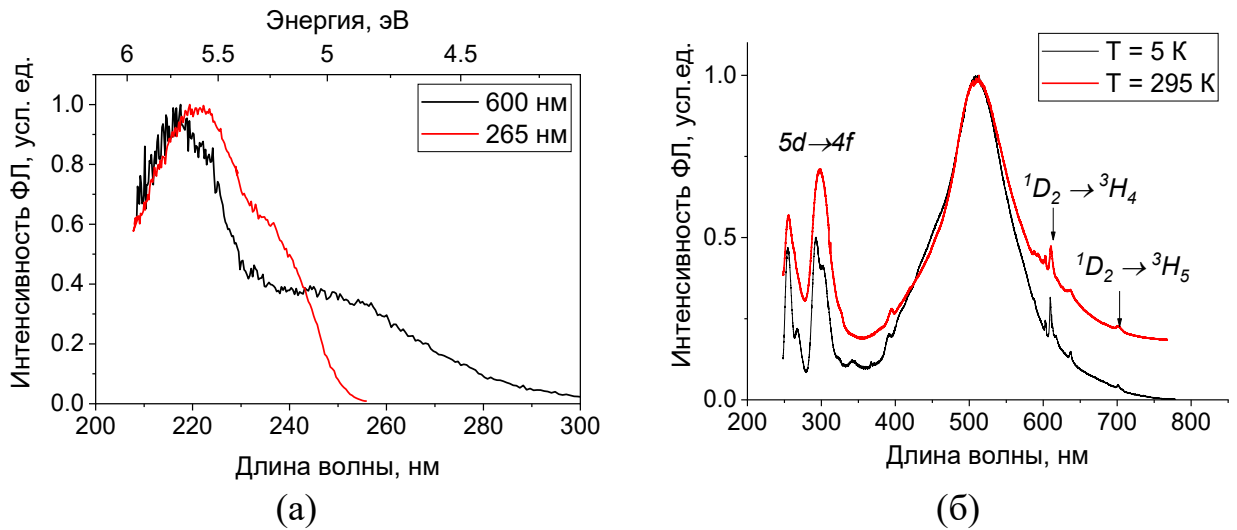


Рисунок 3.6 – (а) Спектры возбуждения ФЛ $\text{Sr}_9\text{Lu}(\text{PO}_4)_7:\text{Pr}^{3+}$, измеренные для $5d \rightarrow 4f$ (265 нм) и $4f \rightarrow 4f$ переходов (600 нм), $T = 295$ К; (б) Спектры ФЛ $\text{Sr}_9\text{Lu}(\text{PO}_4)_7:\text{Pr}^{3+}$ измеренные при возбуждении $\lambda = 235$ нм, $T = 295$ и 5 К

Спектры ФЛ $\text{Sr}_9\text{Lu}(\text{PO}_4)_7:\text{Pr}^{3+}$ при возбуждении 5,3 эВ (235 нм) (внутрицентровое возбуждение ионов Pr^{3+}), измеренные при комнатной температуре и при $T = 5$ К изображены на рисунке 3.6 (б). При данном возбуждении в спектре ФЛ, как и в спектре ИКЛ, видны как полосы $5d \rightarrow 4f$ переходов, так и узкие линии $4f \rightarrow 4f$ переходов (переходы помечены на рисунке). Однако, при сравнении спектров ФЛ и ИКЛ объекта очевидна разница в их форме. В случае селективного фотовозбуждения в спектре люминесценции доминирует широкая полоса с центром в области 500 нм, сливающаяся с дополнительной полосой около 450 нм, причём её интенсивность относительно собственной эмиссии Pr^{3+} вырастает при низкой температуре. Энергетическое положение этой двойной полосы не позволяет связать её с собственной эмиссией ионов Pr^{3+} , поэтому предположительно она представляет собой излучение некоторого рода дефектов нескольких типов. Учитывая энергию возбуждения, использованную для измерения рассматриваемого спектра люминесценции, нужно отметить, что возбуждение эмиссии дефектов в данном образце возможно переносом энергии с примесного иона. Подробному изучению этого явления посвящена глава 6 настоящей работы.

3.2.3 Рентгенолюминесцентная спектроскопия

Спектры люминесценции $\text{Sr}_9\text{Lu}(\text{PO}_4)_7:\text{Pr}^{3+}$ (1 мол.%) при возбуждении рентгеновскими лучами, измеренные при комнатной температуре и при температуре 88 К, приведены на рисунке 3.7. В целях сравнения также приводится спектр РЛ $\text{Sr}_9\text{Lu}(\text{PO}_4)_7:\text{Pr}^{3+}$ с концентрацией 5 мол.% ионов Pr^{3+} (отдельно такой объект в данной работе не изучается). При сравнении объектов с разной концентрацией стоит заметить, что интенсивность собственного свечения ионов Pr^{3+} относительно эмиссии дефектов значительно выше в объекте с более высокой концентрацией примеси. При низкой температуре интенсивность эмиссии дефектов заметно растёт.

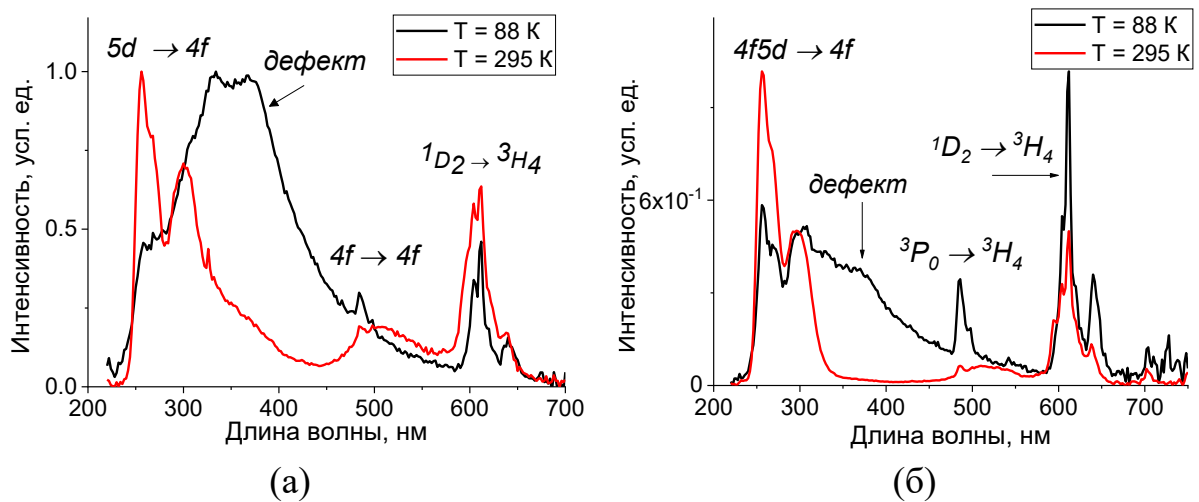


Рисунок 3.7 – Спектры рентгенолюминесценции $\text{Sr}_9\text{Lu}(\text{PO}_4)_7:\text{Pr}^{3+}$: (а) концентрация Pr^{3+} 1 мол.%, (б) 5 мол.% при температурах $T = 295$ К, 5 К

При сравнении спектров РЛ объектов со спектрами люминесценции при селективном возбуждении в УФ области также важно отметить перераспределение относительной интенсивности эмиссии двух типов дефектов: при возбуждении рентгеновскими лучами наиболее ярко видна эмиссия дефекта с центром полосы эмиссии в области 350 нм, хотя полоса с центром в области 500 нм также видна в спектре. Это может говорить о более эффективном переносе энергии от матрицы первому типу дефектов по сравнению с последним при высоких энергиях возбуждения.

3.2.4 Температурная зависимость выхода люминесценции

Температурная зависимость выхода люминесценции $\text{Sr}_9\text{Lu}(\text{PO}_4)_7:\text{Pr}^{3+}$ на длине волны излучения 265 нм при возбуждении рентгеновскими лучами представлена на рисунке 3.8. Следует отметить немонотонный характер этой зависимости. Для объяснения такой формы кривой на рисунке также показана кривая термостимулированной люминесценции объекта (ТСЛ). Как видно, полосы на кривых перекрываются в области 275-350 К. Резкое увеличение интенсивности люминесценции образца может быть связано с высвобождением носителей заряда с ловушек. Более подробно кривая термовысвечивания объекта анализируется в главе 6 при изучении свойств дефектов кристаллической структуры $\text{Sr}_9\text{Lu}(\text{PO}_4)_7:\text{Pr}^{3+}$.

Форма кривой температурной зависимости выхода люминесценции $\text{Sr}_9\text{Lu}(\text{PO}_4)_7:\text{Pr}^{3+}$ не позволяет рассчитать энергию активации температурного тушения люминесценции объекта по формуле Мотта (2).

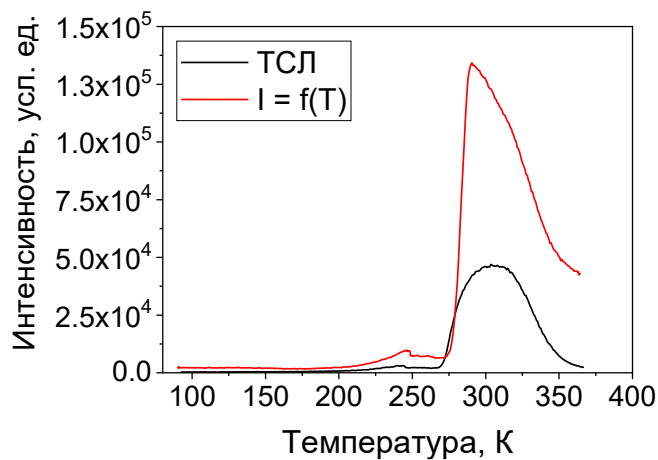


Рисунок 3.8 – Температурная зависимость выхода рентгенолюминесценции и кривая термостимулированной люминесценции $\text{Sr}_9\text{Lu}(\text{PO}_4)_7:\text{Pr}^{3+}$ на длине волны излучения $\lambda = 265$ нм

3.3 Люминесцентные свойства $\text{Sr}_9\text{Sc}(\text{PO}_4)_7:\text{Pr}^{3+}$

3.3.1 Импульсная катодолуминесцентная спектроскопия

Ожидается, что $\text{Sr}_9\text{Sc}(\text{PO}_4)_7:\text{Pr}^{3+}$ ввиду идентичности структуры с $\text{Sr}_9\text{Lu}(\text{PO}_4)_7:\text{Pr}^{3+}$ будет проявлять похожие люминесцентные свойства. Однако

значительные отличия очевидны уже в спектрах ИКЛ объекта (рисунок 3.9 (а)). В спектре ИКЛ практически не видны полосы, соответствующие быстрым межконфигурационным $5d^14f^1 \rightarrow 4f^2$ переходам Pr^{3+} , при этом интенсивно проявляются внутриконтинуальные переходы $4f \rightarrow 4f$ примесного иона. Эмиссия дефекта в виде полосы с центром около 400 нм также обладает высокой интенсивностью. Такие свойства могут говорить о смещении энергетического положения полосы смешанной $5d^14f^1$ конфигурации Pr^{3+} выше по энергии, так, что возбуждённое состояние 1S_0 , всё ещё находясь с этой полосой в пересечении, оказывается ниже, чем эта полоса, и интенсивность каскадной эмиссии становится выше, чем интенсивность излучательных межконфигурационных переходов. Интересно также отметить, что в спектре ИКЛ, записанном в «быстром» временном окне, несмотря на низкое отношение сигнал-шум, полоса эмиссии дефекта всё также отчётливо видна. Наносекундная кинетика затухания эмиссии дефекта может быть связана с его температурным тушением.

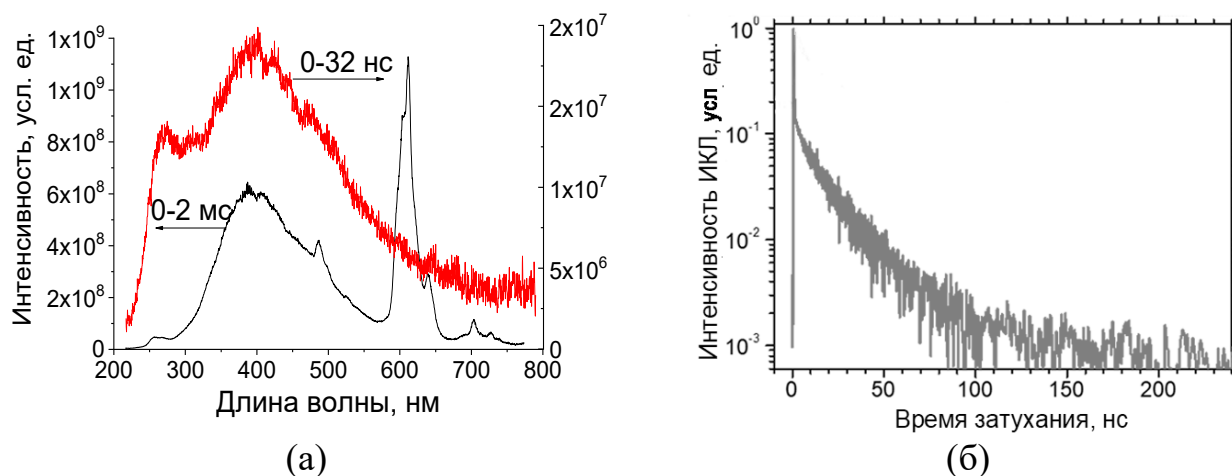


Рисунок 3.9 – (а) Спектры ИКЛ $\text{Sr}_9\text{Sc}(\text{PO}_4)_7:\text{Pr}^{3+}$ (1 мол.%), измеренные в разных временных окнах, $T = 295 \text{ K}$, (б) – Кинетика затухания люминесценции $\text{Sr}_9\text{Sc}(\text{PO}_4)_7:\text{Pr}^{3+}$, $\lambda_{\text{изл}} = 265 \text{ нм}$, $T = 295 \text{ K}$

Несмотря на сравнительно очень низкую интенсивность свечения в области межконфигурационных переходов Pr^{3+} (200-300 нм), для него была измерена кинетика затухания катодолуминесценции (рисунок 3.9 (б)). Она описывается преимущественно одним компонентом (по приближению (1)) $\tau = 17 \text{ нс}$, вклад более медленных компонент ($>100 \text{ нс}$) не превышает 1%.

Значительное отличие люминесцентных свойств $\text{Sr}_9\text{Sc}(\text{PO}_4)_7:\text{Pr}^{3+}$ и $\text{Sr}_9\text{Lu}(\text{PO}_4)_7:\text{Pr}^{3+}$ связано, вероятнее всего, с большой разницей ионных радиусов Sc^{3+} и Lu^{3+} , которые составляют 88 и 100 пкм соответственно.

3.3.2 Фотолюминесцентная спектроскопия при селективном возбуждении

Для изучения люминесценции $\text{Sr}_9\text{Sc}(\text{PO}_4)_7:\text{Pr}^{3+}$ при селективном фотовозбуждении в первую очередь были измерены спектры возбуждения его ФЛ (рисунок 3.10 (а)) как для $5d^1 4f^1 \rightarrow 4f^2$ переходов (270 нм), так и для $4f \rightarrow 4f$ переходов (${}^3P_0 \rightarrow {}^3H_4$, 487 нм). В целом, полученные спектры схожи со спектрами возбуждения ФЛ $\text{Sr}_9\text{Lu}(\text{PO}_4)_7:\text{Pr}^{3+}$ (рисунок 3.6): оба типа переходов могут быть эффективно возбуждены путем переходов ${}^3H_J \rightarrow 5d^1 4f^1$ (225 нм, 240 нм). Ещё один способ возбуждения реализуется для $4f \rightarrow 4f$ переходов в области 260 нм; этот переход не может быть энергетически связан с внутрицентровым возбуждением Pr^{3+} и, как и в случае $\text{Sr}_9\text{Lu}(\text{PO}_4)_7:\text{Pr}^{3+}$ предположительно приписывается переносу энергии с некоторого рода дефекта.

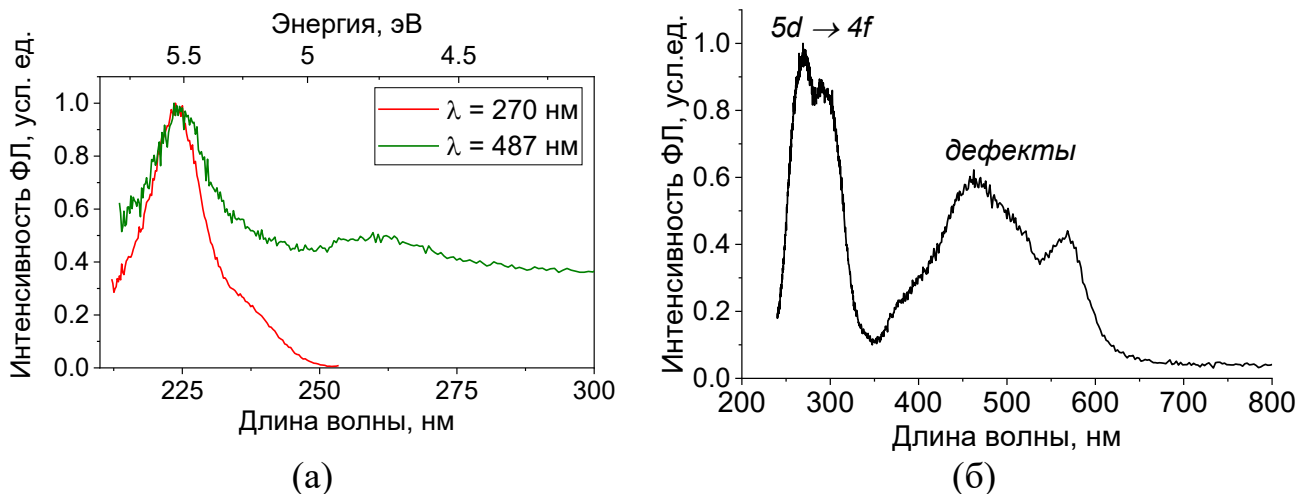


Рисунок 3.10 – (а) Спектры возбуждения ФЛ $\text{Sr}_9\text{Sc}(\text{PO}_4)_7:\text{Pr}^{3+}$ для излучательных переходов $5d^1 4f^1 \rightarrow 4f^2$ (270 нм), $4f \rightarrow 4f$ (600 нм), $T = 295$ К; (б) Спектры ФЛ $\text{Sr}_9\text{Sc}(\text{PO}_4)_7:\text{Pr}^{3+}$ под возбуждением $\lambda = 225$ нм, $T = 295$ К

Спектр ФЛ $\text{Sr}_9\text{Sc}(\text{PO}_4)_7:\text{Pr}^{3+}$ при внутрицентровом возбуждении Pr^{3+} изображён на рисунке 3.9 (б). Очевидна разница со спектрами ИКЛ объекта (рисунок 3.9): при внутрицентровом возбуждении полоса межконфигурационных переходов (область 250-300 нм) чётко видна наряду с широкой полосой эмиссии

предполагаемых дефектов. Это указывает либо на низкую эффективность передачи энергии от матрицы примесным ионам, либо на очень высокую эффективность передачи энергии от матрицы дефектам, так что относительная интенсивность их эмиссии не позволяет разрешить спектральную полосу собственного свечения ионов Pr^{3+} . Дефекты $\text{Sr}_9\text{Sc}(\text{PO}_4)_7:\text{Pr}^{3+}$ подробнее обсуждаются в главе 6.

В работе [87] были продемонстрированы спектры возбуждения $\text{Sr}_9\text{Sc}(\text{PO}_4)_7:\text{Pr}^{3+}$ в области более высоких энергий (рисунок 3.11). СВЛ были измерены для следующих линий: 360 нм, 470 нм (широкая неэлементарная полоса), 605 нм – $4f \rightarrow 4f$ переходы Pr^{3+} и 270 нм – $5d \rightarrow 4f$ переходы Pr^{3+} . Из этих данных можно сделать несколько выводов. Во-первых, отсутствие в спектрах линии в области ~ 215 нм говорит о том, что верхнее по энергии возбуждённое состояние $4f$ конфигурации (1S_0) не заселяется, а возбуждение $4f \rightarrow 4f$ излучательных переходов происходит путём $4f \rightarrow 5d$ возбуждающих переходов. Кроме того, полоса смешанной $4f^1 5d^1$ конфигурации перекрывается с уровнем 1S_0 , вследствие чего не наблюдается каскадной эмиссии. Во-вторых, излучение в области широкой полосы 350-600 нм (спектры, измеренные на длинах волн 360 и 470 нм) возбуждается как в области прозрачности кристалла, так и в области межзонных переходов и края фундаментального поглощения, что позволяет ассоциировать её с проявлением дефектов кристаллической структуры. В-третьих, наличие максимумов в области края фундаментального поглощения и межзонных переходов матрицы указывает на эффективный перенос энергии от матрицы к примесным ионам и дефектам, то есть реализуется рекомбинационный механизм возбуждения примесных ионов, с которым конкурирует канал захвата носителей заряда на дефекты кристаллической структуры, практически полностью подавляющий излучательную релаксацию примесных ионов. Как уже было упомянуто, дефекты кристаллических структур фосфатов и, в частности, $\text{Sr}_9\text{Sc}(\text{PO}_4)_7$, более подробно будут обсуждаться в главе 6.

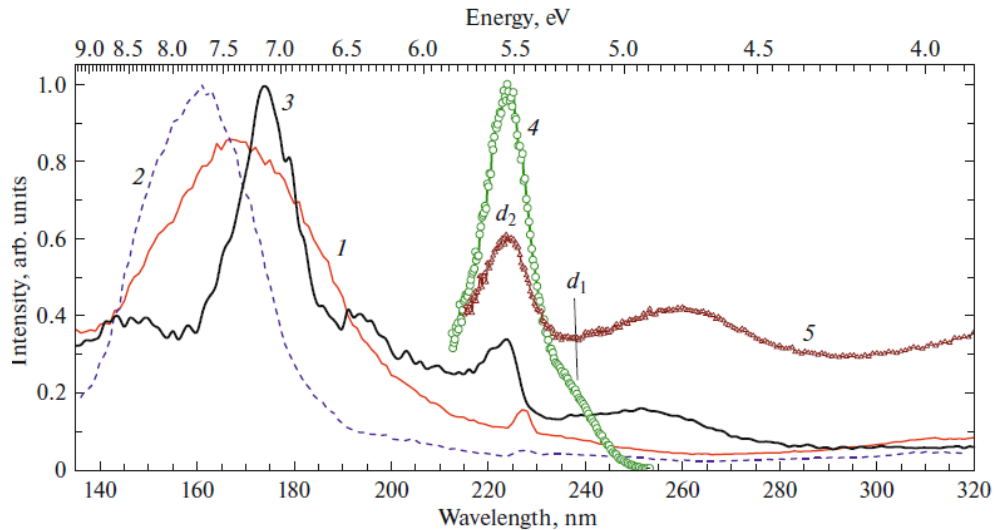


Рисунок 3.11 – СВЛ $\text{Sr}_9\text{Sc}(\text{PO}_4)_7:\text{Pr}^{3+}$ для длин волн излучения: (1,2) – 360 нм, (3) – 605 нм, (4) – 270 нм, (5) – 470 нм. $T = 10 \text{ K}$ (2,3), 295 K (1,4,5) [87]

По данным, полученным при измерении спектров ФЛ и возбуждения ФЛ $\text{Sr}_9\text{Sc}(\text{PO}_4)_7:\text{Pr}^{3+}$, можно рассчитать стоксов сдвиг люминесценции Pr^{3+} . В этом соединении он приблизительно равен 0,56 эВ ($\sim 4500 \text{ cm}^{-1}$), когда как для преобладания в спектре полос быстрых межконфигурационных переходов стоксов сдвиг не должен превышать 3200 cm^{-1} (0,37 эВ). В то же время верхний возбуждённый уровень $4f$ конфигурации ($\sim 215 \text{ nm}$) находится в пересечении с полосой смешанной $4f^1 5d^1$ конфигурации [87]. Основываясь на выводах работы [2], можно заключить, что условия для проявления в спектрах люминесценции объекта быстрых межконфигурационных переходов Pr^{3+} частично соблюдаются. Однако, в $\text{Sr}_9\text{Sc}(\text{PO}_4)_7:\text{Pr}^{3+}$ обнаружены факторы, значительно подавляющие этот вид люминесценции, в первую очередь – дефекты кристаллической структуры.

3.3.3 Рентгенолюминесцентная спектроскопия

Как и в спектрах ИКЛ и ФЛ, продемонстрированных выше, в спектрах РЛ $\text{Sr}_9\text{Sc}(\text{PO}_4)_7:\text{Pr}^{3+}$ (рисунок 3.12) проявляются две группы полос и линий: излучательные $4f \rightarrow 4f$ переходы (отмечены на рисунке) и излучение дефектов. Полосы излучательных межконфигурационных переходов $5d^1 4f^1 \rightarrow 4f^2$, как и в спектре ИКЛ, не видны в спектре РЛ. Сравнивая спектры РЛ при разных температурах, можно заметить увеличение интенсивности свечения дефекта.

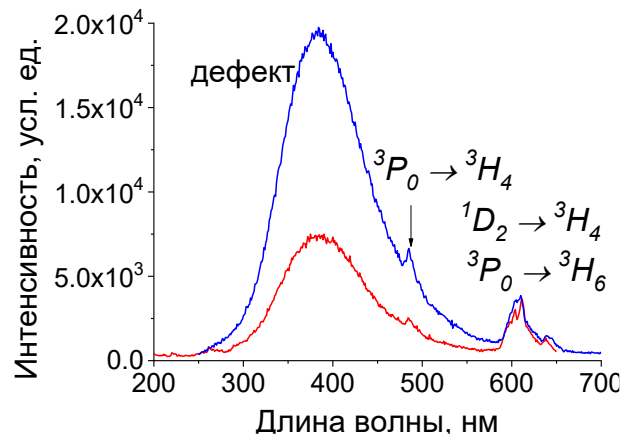


Рисунок 3.12 – Спектры рентгенолюминесценции $\text{Sr}_9\text{Sc}(\text{PO}_4)_7:\text{Pr}^{3+}$ при температурах $T = 90 \text{ K}, 295 \text{ K}$

Таким образом, несмотря на частичное соблюдение условий для протекания излучательных $5d^1 4f^1 \rightarrow 4f^2$ переходов в $\text{Sr}_9\text{Sc}(\text{PO}_4)_7:\text{Pr}^{3+}$, сформулированных в работе [2], в данном объекте существует конкурирующий канал захвата носителей заряда (вероятно, связанный с дефектами), обуславливающий безызлучательную релаксацию из $5d^1 4f^1$ состояний, что приводит к исчезновению соответствующих полос в спектрах люминесценции, особенно при высоких энергиях возбуждения.

3.3.4 Температурная зависимость выхода люминесценции

На рисунке 3.13 изображена кривая температурной зависимости выхода люминесценции $\text{Sr}_9\text{Sc}(\text{PO}_4)_7:\text{Pr}^{3+}$ при записи сигнала эмиссии на длине волны 265 нм. Кривая показывает практически линейный характер за исключением более резкого спада в области низких температур и некоторых локальных максимумов. Для объяснения отклонений от линейности данной зависимости необходимо сравнение её с кривыми ТСЛ объекта, что будет проведено в главе 6.

Форма кривой температурной зависимости выхода люминесценции $\text{Sr}_9\text{Sc}(\text{PO}_4)_7:\text{Pr}^{3+}$ не позволяет рассчитать энергию активации температурного тушения люминесценции объекта по формуле Мотта (2).

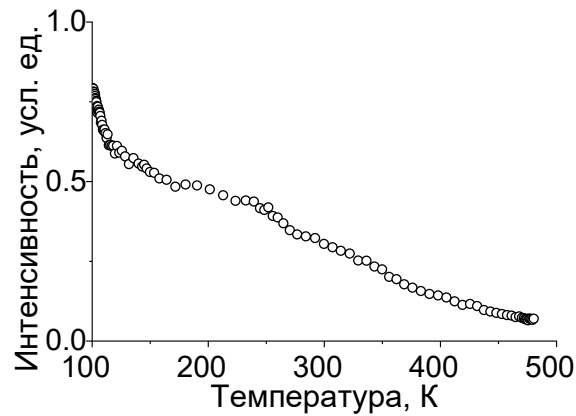


Рисунок 3.13 – Температурная зависимость выхода люминесценции $\text{Sr}_9\text{Sc}(\text{PO}_4)_7:\text{Pr}^{3+}$ при возбуждении рентгеновскими лучами, $\lambda = 265$ нм

3.4 Люминесцентные свойства $\text{KLuP}_2\text{O}_7:\text{Pr}^{3+}$

3.4.1 Импульсная катодолуминесцентная спектроскопия

На рисунке 3.14 (а) показаны спектры ИКЛ $\text{KLuP}_2\text{O}_7:\text{Pr}^{3+}$ (1 мол.%), измеренные в «быстром» и «полном» временных окнах. Очевидно отличие люминесцентных свойств данного объекта от рассмотренных выше, которое выражается в крайне низкой интенсивности эмиссии в видимом диапазоне, связанной с медленными $4f \rightarrow 4f$ переходами. Тем не менее, ширина полос в видимом диапазоне указывает на отсутствие их связи с $4f \rightarrow 4f$ переходами и поэтому возможное дефектное происхождение эмиссии в этих спектральных областях. Также при рассмотрении спектров ИКЛ объекта в разных временных окнах необходимо отметить малую разницу в интенсивности полос $5d^1 4f^1 \rightarrow 4f^2$ переходов, что указывает на быструю кинетику данных переходов с лишь небольшим проявлением замедленных процессов рекомбинации. Это подтверждается и измерением кинетик затухания люминесценции $\text{KLuP}_2\text{O}_7:\text{Pr}^{3+}$ (рисунок 3.14 (б)). Кинетики затухания люминесценции $\text{KLuP}_2\text{O}_7:\text{Pr}^{3+}$ аппроксимируются по выражению (1) двумя экспоненциальными компонентами с параметрами $\tau_1 \sim 20$ нс и $\tau_2 \sim 75$ нс, причём интенсивность последнего не превышает порядка 10^{-2} .

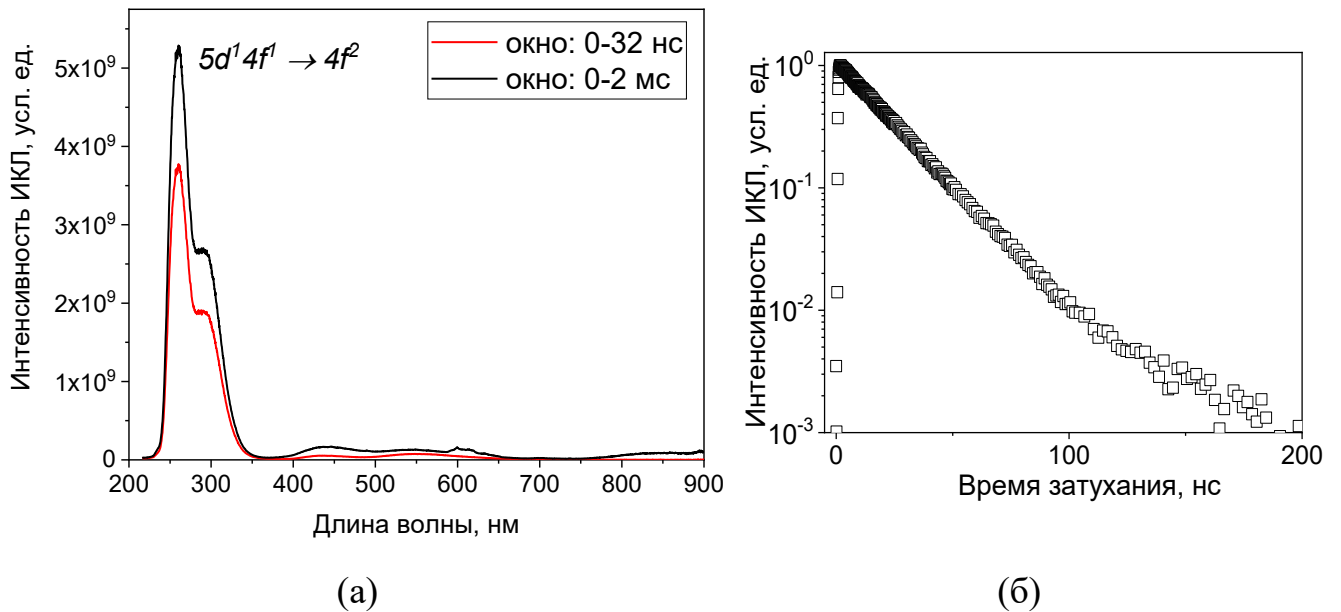


Рисунок 3.14 – (а) Спектры ИКЛ $\text{KLuP}_2\text{O}_7:\text{Pr}^{3+}$, измеренные в разных временных окнах, $T = 295 \text{ K}$; (б) Кинетика затухания ИКЛ $\text{KLuP}_2\text{O}_7:\text{Pr}^{3+}$, $\lambda_{\text{изл}} = 260 \text{ nm}$, $T = 295 \text{ K}$

3.4.2 Фотолюминесцентная спектроскопия

На рисунке 3.15 (а) изображены спектры возбуждения люминесценции $\text{KLuP}_2\text{O}_7:\text{Pr}^{3+}$ (1 мол.%), снятые для длин волн эмиссии 270 нм (переходы $5d^1 4f^1 \rightarrow 4f^2$) и 440 нм (дефект). Спектр возбуждения для $5d^1 4f^1 \rightarrow 4f^2$ переходов содержит широкую неэлементарную полосу, которую можно разделить на две с центрами в областях 225 нм и 235 нм, которые соответствуют внутрицентровому возбуждению Pr^{3+} посредством переходов $4f^2 \rightarrow 4f^1 5d^1$. Стоит отметить, что положение этой полосы находится в соответствии с данными полученными ранее [65,76]. В то же время спектр возбуждения для полосы, предположительно связанной с дефектами (440 нм), содержит дополнительный переход в области 250 нм, который может соответствовать внутрицентровому возбуждению дефекта. Тот факт, что возможно возбуждение эмиссии дефекта путем внутрицентрового возбуждения Pr^{3+} , указывает на протекание процессов переноса энергии от примесного иона дефекту. Это явление подробно обсуждается в главе 6.

Спектры возбуждения люминесценции $\text{KLuP}_2\text{O}_7:\text{Pr}^{3+}$ в области энергий выше 6 эВ были опубликованы ранее в работе [76], где была продемонстрирована высокая эффективность переноса энергии от матрицы примесным ионам.

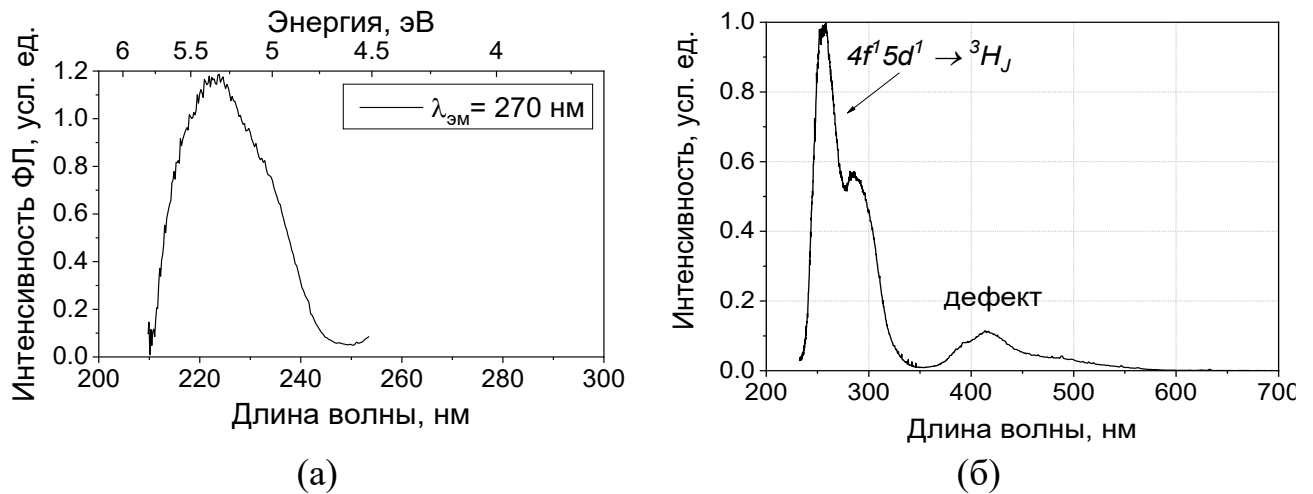


Рисунок 3.15 – (а) Спектры возбуждения люминесценции $\text{KLuP}_2\text{O}_7:\text{Pr}^{3+}$ для длины волн эмиссии $\lambda_{\text{эм}} = 270$ нм, $T = 295$ К; (б) Спектр фотолюминесценции $\text{KLuP}_2\text{O}_7:\text{Pr}^{3+}$ при возбуждении $\lambda_{\text{возб}} = 225$ нм, $T = 295$ К

На рисунке 3.15 (б) показан спектр ФЛ $\text{KLuP}_2\text{O}_7:\text{Pr}^{3+}$ при внутрицентровом возбуждении на длине волны 225 нм. В спектре ФЛ доминирует полоса межконфигурационных переходов $5d^1 4f^1 \rightarrow 4f^2$ в мультиплет 3H_J основного состояния Pr^{3+} . В то же время, в спектре не наблюдаются полосы внутриконтфигурационных $4f \rightarrow 4f$ переходов, как и в спектре ИКЛ объекта (рисунок 3.14 (а)). Этот результат также находится в соответствии с полученным ранее [76]. Однако, в отличие от спектров ИКЛ, спектр ФЛ объекта имеет также заметную широкую полосу свечения в области 350-500 нм. Наиболее вероятно, она показывает эмиссию дефектов. Это явление будет подробно обсуждаться в главе 6.

Имея данные о возбуждении ФЛ $\text{KLuP}_2\text{O}_7:\text{Pr}^{3+}$, можно рассчитать стоксов сдвиг люминесценции Pr^{3+} в этом материале. Его величина составляет около 0,38 эВ (3066 см^{-1}), что очень близко к значению 0,37 эВ, определённом в работе [2] как примерное максимальное значение стоксового сдвига, которое обеспечивает условия для подавляющего присутствия в спектре ФЛ межконфигурационных переходов Pr^{3+} . Этот фактор, конечно, не является решающим, однако можно заключить, что именно это значение является причиной доминирования этих переходов в спектре ФЛ материала.

3.4.3 Рентгенолюминесцентная спектроскопия

Спектры РЛ, измеренные при возбуждении импульсным синхротронным излучением, изображены на рисунке 3.16. Как и в спектрах ИКЛ и ФЛ, в спектрах РЛ доминирует полоса $5d^1 4f^1 \rightarrow 4f^2$ переходов Pr^{3+} , а также имеются широкие полосы слабой интенсивности, связанные с эмиссией дефектов (450 нм, 550 нм). Однако, в отличие от спектров ФЛ и ИКЛ, здесь видны слабые по интенсивности линии $4f \rightarrow 4f$ переходов, а именно переходы $^3P_0 \rightarrow ^3H_4$ (~490 нм) и $^1D_2 \rightarrow ^3H_4$ (610 нм). Отметить также стоит сдвиг полосы межконфигурационных переходов в более длинноволновую область со снижением температуры. В целом, спектры РЛ в очередной раз показывают наличие канала передачи энергии между примесными центрами и дефектами, что, очевидно, ограничивает выход внутрицентральной люминесценции Pr^{3+} за счёт создания конкурирующего канала захвата носителей заряда.

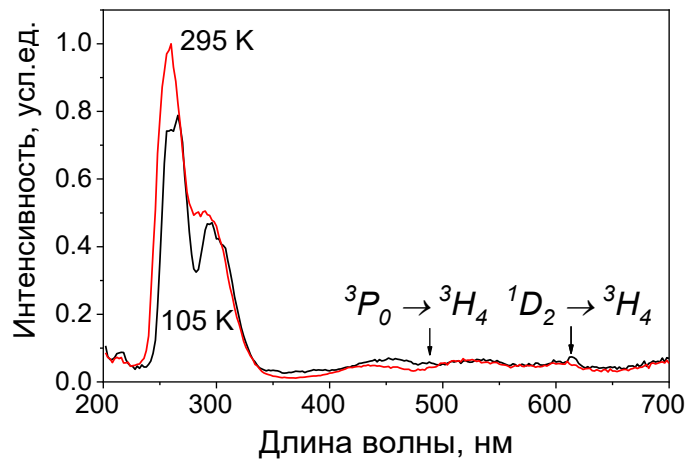


Рисунок 3.16 – Спектры РЛ $\text{KLuP}_2\text{O}_7:\text{Pr}^{3+}$ при температурах $T = 295 \text{ К}$, 105 К

3.4.4 Температурная зависимость выхода люминесценции

Температурная зависимость выхода люминесценции $\text{KLuP}_2\text{O}_7:\text{Pr}^{3+}$ изучалась при разных способах возбуждения: рентгеновскими лучами и катодными лучами. Полученные кривые показаны на рисунке 3.17. При разных видах возбуждения заметна разница в этих кривых: при возбуждении катодными лучами температурное тушение люминесценции Pr^{3+} проявляется в значительной степени лишь при достаточно высоких температурах $>500 \text{ К}$. При возбуждении

рентгеновскими лучами кривая температурной зависимости выхода люминесценции $\text{KLuP}_2\text{O}_7:\text{Pr}^{3+}$ имеет два выраженных пика, которые коррелируют с пиками на кривой ТСЛ объекта (показана на рисунке для наглядности, подробно рассматривается в главе 6).

Кривая температурной зависимости выхода люминесценции $\text{KLuP}_2\text{O}_7:\text{Pr}^{3+}$ может быть аппроксимирована традиционной формулой Мотта (2) с параметром энергии активации $\sim 0,5$ эВ, а характеристическая температура тушения люминесценции составляет 640 К, что является довольно высоким значением.

Таким образом, $\text{KLuP}_2\text{O}_7:\text{Pr}^{3+}$ демонстрирует высокую температурную стабильность в смысле выхода люминесценции.

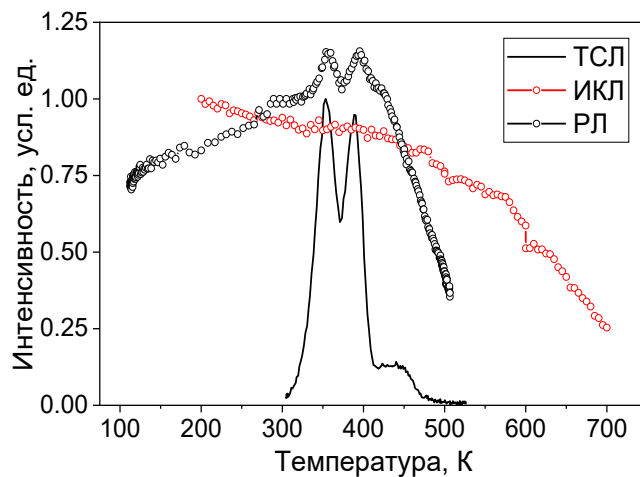


Рисунок 3.17 – Температурные зависимости выхода люминесценции при возбуждении рентгеновскими и катодными лучами и кривая ТСЛ ($\lambda = 260$ нм) $\text{KLuP}_2\text{O}_7:\text{Pr}^{3+}$

3.5 Сравнение свойств люминесценции Pr^{3+} в разных фосфатах

Рассмотренные в данной главе фосфаты LiSrPO_4 , $\text{Sr}_9\text{Lu}(\text{PO}_4)_7$, $\text{Sr}_9\text{Sc}(\text{PO}_4)_7$, KLuP_2O_7 , легированные ионами Pr^{3+} показали различия в люминесцентных свойствах, выражающиеся в разной степени проявления $4f \rightarrow 4f$ переходов в спектрах, временных характеристиках $5d \rightarrow 4f$ люминесценции, наличия и влияния дефектов. Краткое сравнение основных люминесцентных свойств изученных объектов — отношение интенсивностей межконфигурационных и внутриконфигурационных излучательных переходов (по спектрам ИКЛ), постоянные затухания $5d \rightarrow 4f$ эмиссии, проявление излучения дефектов —

представлено в таблице 2. При рассмотрении данных о постоянных затухания люминесценции ($5d \rightarrow 4f$ Pr^{3+}) следует помнить, что амплитуда «медленных» компонентов во всех объектах не превышала 0,1-1%.

Таблица 2 – Основные характеристики люминесценции Pr^{3+} в разных фосфатах

Объект	$I(5d \rightarrow 4f)_{\max}/I(4f \rightarrow 4f)_{\max}$		Постоянная(ые) затухания ($\lambda \sim 265$ нм)	Излучение дефектов (300-500 нм)
	Длины волн	Отношение		
LiSrPO_4	235/611	2,6	18 + ~ 100	незначительное
$\text{Sr}_9\text{Lu}(\text{PO}_4)_7$	255/603	2,2	25 + ~ 100	значительное
$\text{Sr}_9\text{Sc}(\text{PO}_4)_7$	–	$\ll 1$	17 + ~ 100	преимущественное
KLuP_2O_7	260/605	~ 50	20 + ~ 75	незначительное

3.6 Выводы по главе 3

1. С применением комплекса спектроскопических методов показано, что в спектрах люминесценции микрокристаллических порошков LiSrPO_4 , $\text{Sr}_9\text{Lu}(\text{PO}_4)_7$, $\text{Sr}_9\text{Sc}(\text{PO}_4)_7$, KLuP_2O_7 , легированных ионами Pr^{3+} , доминируют полосы излучательных межконфигурационных переходов $5d^1 4f^1 \rightarrow 4f^2$, расположенные в ультрафиолетовом спектральном диапазоне. Это обусловлено смещением энергетического положения зоны $5d$ конфигурации ниже высшего возбуждённого состояния иона $\text{Pr}^{3+} - {}^1S_0$ под влиянием кристаллического поля и значением стоксового сдвига 3000-4000 см^{-1} .

2. Кинетика затухания люминесценции ионов Pr^{3+} во всех исследованных фосфатах характеризуется доминирующим компонентом ~ 17 -20 нс с наличием относительно медленных компонент (~ 70 -100 нс), вклад которых составляет $< 1\%$. Этап нарастания незначителен. Форма кривых кинетики затухания зависит от концентрации дефектов и отличается для разных объектов. Медленные компоненты кинетики затухания люминесценции связаны с замедленными процессами рекомбинации носителей заряда за счет их делокализации с ловушек – дефектов кристаллической структуры.

3. Исследованные объекты показывают температурные зависимости выхода люминесценции Pr^{3+} сложных форм. Исключением является $\text{KLuP}_2\text{O}_7:\text{Pr}^{3+}$, который демонстрирует высокую температурную стабильность выхода люминесценции.

4. В спектрах люминесценции объектов кроме линий и полос, соответствующих переходам Pr^{3+} , присутствуют полосы, предположительно связанные с эмиссией дефектов кристаллической структуры схожей природы.

4 ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА $\text{LiSrPO}_4:\text{Pr}^{3+}$, СОЛЕГИРОВАННОГО ИОНАМИ Na^+ , Mg^{2+}

В данной главе используются материалы, опубликованные в статье [A2].

Исследования люминесцентных свойств $\text{LiSrPO}_4:\text{Pr}^{3+}$ показали влияние замедленных процессов рекомбинации на люминесценцию Pr^{3+} , что выражается в присутствии «медленных» компонентов в кинетике затухания последней (см. рисунок 3.1 (б)). Это обусловлено, предположительно, захватом носителей заряда на дефекты, которые образуются из-за недостаточной компенсации заряда, которая, в свою очередь, вызвана тем, что трёхвалентные ионы празеодима наиболее вероятно занимают позиции двухвалентных ионов стронция в кристаллической решётке [79]. Дефекты, которые рождаются в результате такого расположения, – это вакансии Li (V_{Li}) или анти-сайт дефекты Li_{Sr} , когда Sr^{2+} замещает позицию Li^+ . Одним из способов устранения таких дефектов является введение в материал дополнительных примесей, которые бы скомпенсировали недостаточный заряд.

Для минимизации вероятности захвата электронов на ловушки дефектов может быть применен так называемый подход «bandgap engineering», то есть модификация ширины запрещённой зоны. В общих словах, введение определённых примесей может сместить дно зоны проводимости ниже, в результате чего ловушки, близкие к дну зоны проводимости, будут «нейтрализованы» и не смогут захватывать носители заряда. Этот подход широко используется для улучшения свойств люминесценции соединений на основе редкоземельных ионов, например, в $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ [88].

В материалах, активированных РЗИ, демонстрирующих межконфигурационные переходы $5d^1 4f^1 \rightarrow 4f^2$ дополнительные примеси могут влиять на люминесцентные свойства материала и путём модификации кристаллического поля вокруг ионов активаторов, так как полоса $5d$ состояний не экранирована. Например, если в ионе Pr^{3+} , введённом в некоторый материал, полоса смешанной $4f^1 5d^1$ конфигурации находится выше энергетического уровня

некоторого дефекта, то определённая дополнительная примесь может сместить эту полосу ниже и, тем самым, снизить вероятность релаксации носителей заряда на энергетический уровень дефекта.

Таким образом, было решено исследовать люминесцентные свойства $\text{LiSrPO}_4:\text{Pr}^{3+}$ при добавлении в материал ионов Na^+ или Mg^{2+} в концентрации 1 мол.% (далее в отношении этих ионов будет использоваться термин «со-допант»). Ожидается, что введение дополнительных примесей может, вероятно, изменить ширину запрещённой зоны материала, «скрыть» неглубокие ловушки, а также компенсировать недостаточный заряд, обусловленный замещением ионами Pr^{3+} позиций Sr^{2+} .

Ионы со-допантов Na^+ и Mg^{2+} замещают ионы Sr^{2+} либо Li^+ . Помимо снижения концентрации вакансий, введение указанных ионов меняет кристаллическое поле за счёт отличий в ионных радиусах и, как следствие, длин связи. Более того, в случае Mg^{2+} увеличивается вероятность замещения ионов Li^+ ионами RE^{3+} в той же ячейке, что было продемонстрировано для $\text{LiSrPO}_4:\text{Eu}^{3+}$ [89]. Это связано с тем, что ионный радиус Mg^{2+} не позволяет иону RE^{3+} занять его место в кристаллической решётке. Однако, это наблюдение относится только для матрицы, уже содержащей магний, либо в случае высоких концентраций Mg^{2+} как допанта.

В случае солегирования ионами Na^+ механизм компенсации заряда реализуется следующим образом. Для компенсации заряда в $\text{LiSrPO}_4:\text{Pr}^{3+}$ создаются вакансии V_{Li} либо анти-сайт дефекты Li_{Sr} . Если Na^+ заместит Sr^{2+} , избыточный положительный заряд будет компенсирован.

4.1 Импульсная катодолюминесцентная спектроскопия

Спектры ИКЛ $\text{LiSrPO}_4:\text{Pr}^{3+}/\text{Na}^+$ и $\text{LiSrPO}_4:\text{Pr}^{3+}/\text{Mg}^{2+}$, измеренные в разных временных окнах, изображены на рисунке 4.1. Основные электронные переходы обозначены на рисунке. Спектры ИКЛ объектов практически не отличаются друг от друга и от ранее полученного спектра ИКЛ $\text{LiSrPO}_4:\text{Pr}^{3+}$ (рисунок 3.1 (а)). Тем не менее, стоит отметить заметную разницу в относительной интенсивности межконфигурационных и внутриконфигурационных переходов Pr^{3+} в этих двух

объектах, что может говорить о разном положении полосы смешанной $4f^1 5d^1$ конфигурации в них. Несколько отличается также и соотношение выхода $5d \rightarrow 4f$ люминесценции в «полном» и «быстром» временных окнах: для Na^+ -легированного материала оно составляет около 1,35, а в Mg^{2+} -легированном материале – 1,57. В целом, заметное снижение интенсивности межконфигурационных излучательных переходов при записи спектров в «быстром» временном окне говорит о присутствии конкурирующего канала релаксации электронного возбуждения, более выраженного в объекте, легированном Mg^{2+} . Абсолютный выход $5d \rightarrow 4f$ люминесценции в объектах также отличается – он выше в $\text{LiSrPO}_4:\text{Pr}^{3+}/\text{Na}^+$, что может быть вызвано более эффективным переносом энергии от матрицы примесным ионам в последнем, что, в свою очередь, может быть обусловлено изменением ширины запрещённой зоны, что приводит к «сокрытию» ловушек зоной проводимости, край которой опускается. Тем не менее, низкая концентрация Na^+ (1 мол.%) вряд ли может привести к такому эффекту. Вероятнее всего, причиной этому являются изменения к кристаллической структуре: как было показано в главе 2, в $\text{LiSrPO}_4:\text{Pr}^{3+}/\text{Na}^+$ присутствует значительное количество неидентифицированной примесной фазы.

В спектрах ИКЛ, измеренных при низкой температуре ($T = 5 \text{ K}$), появляется новая полоса в области 300-400 нм. Она может быть связана с $4f^1 5d^1 \rightarrow {}^3F_3$ переходами Pr^{3+} (~330 нм), которые, по всей видимости, испытывают температурное тушение при комнатной температуре. С другой стороны, эта полоса не видна в спектрах ИКЛ, измеренных в «быстром» временном окне. Этот факт указывает либо на то, что это излучение проходит через некоторые замедленные процессы рекомбинации, либо на дефектное происхождение эмиссии в этой области. Также вероятна и смешанная природа этого свечения.

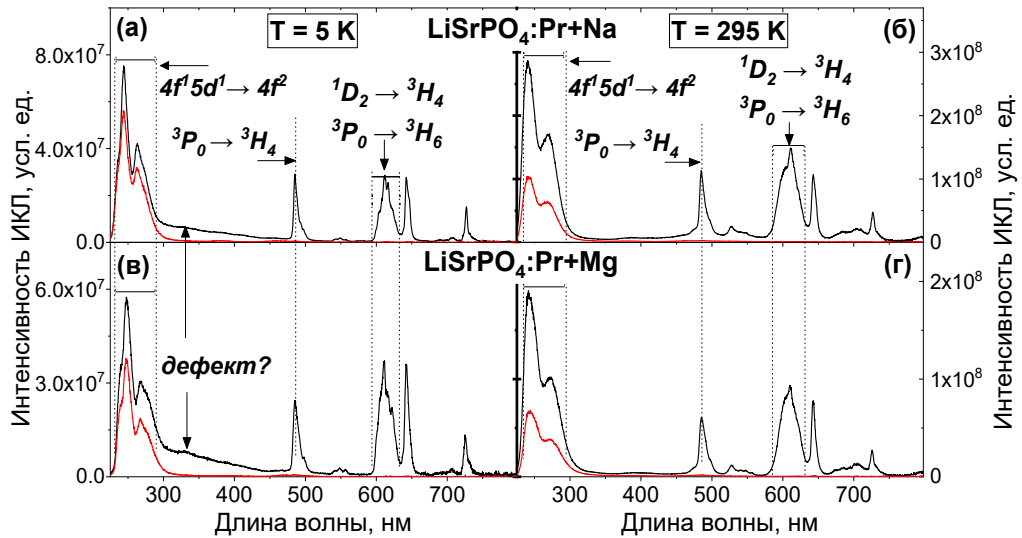


Рисунок 4.1 – Спектры ИКЛ $\text{LiSrPO}_4:\text{Pr}^{3+}/\text{Na}^+$ (а, б), $\text{LiSrPO}_4:\text{Pr}^{3+}/\text{Mg}^{2+}$ (в, г), измеренные в «быстром» (0-32 нс, красные кривые) и «полном» (0-2 мс, чёрные кривые) временных окнах, $T = 5 \text{ K}$ (а, в), 295 K (б, г)

Более наглядно увидеть влияние дополнительных примесей Na^+ , Mg^{2+} на замедленные процессы рекомбинации в $\text{LiSrPO}_4:\text{Pr}^{3+}$ можно при изучении кинетики затухания люминесценции образцов. Кривые кинетик затухания люминесценции $\text{LiSrPO}_4:\text{Pr}^{3+}/\text{Na}^+$ и $\text{LiSrPO}_4:\text{Pr}^{3+}/\text{Mg}^{2+}$, измеренные при температурах 5 K и 295 K изображены на рисунке 4.2. На рисунке также показаны кинетики затухания $\text{LiSrPO}_4:\text{Pr}^{3+}$ при соответствующих температурах для наглядности сравнения. Все полученные кривые аппроксимируются мультиэкспоненциальным законом (1). При комнатной температуре параметры следующие: $\tau_1 = 15 \text{ нс}$ для Na^+ -легированного объекта, $\tau_1 = 18 \text{ нс}$ для Mg^{2+} -легированного объекта и τ_2 порядка 100 нс для обоих объектов (интенсивность $< 1\%$). При температуре 5 K кривые аппроксимируются постоянными затухания $\tau_1 = 10 \text{ нс}$ для $\text{LiSrPO}_4:\text{Pr}^{3+}$ и $\tau_1 = 11 \text{ нс}$ для солегированных объектов, $\tau_2 \sim 50 \text{ нс}$ для всех объектов (интенсивность $< 1\%$). Таким образом, значимых отличий во временных характеристиках люминесценции $\text{LiSrPO}_4:\text{Pr}^{3+}$ при солегировании ионами Na^+ или Mg^{2+} в концентрации $1 \text{ мол.}\%$ не наблюдается.

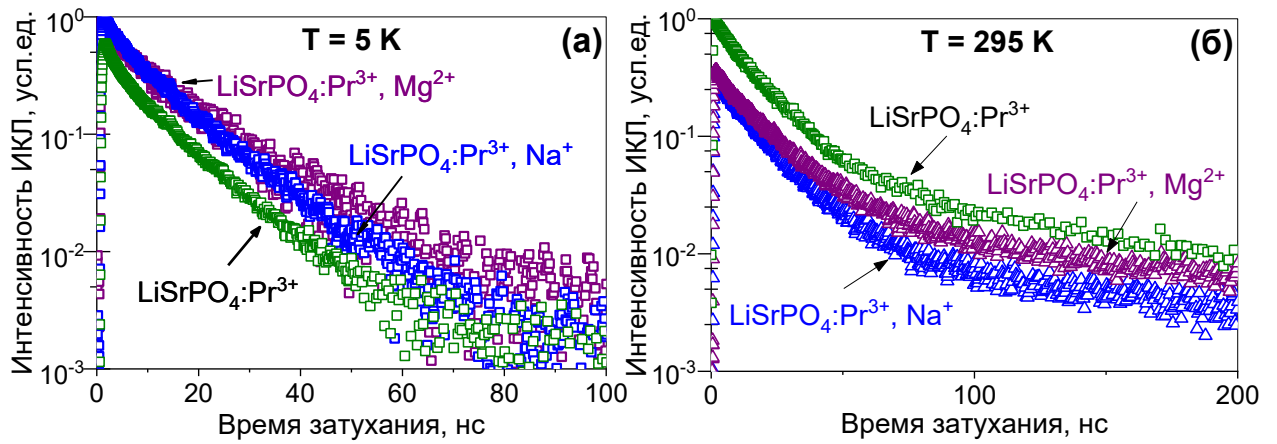


Рисунок 4.2 – Кинетики затухания ИКЛ $\text{LiSrPO}_4:\text{Pr}^{3+}$ (зелёный), $\text{LiSrPO}_4:\text{Pr}^{3+}/\text{Na}^+$ (синий) и $\text{LiSrPO}_4:\text{Pr}^{3+}/\text{Mg}^{2+}$ (фиолетовый), измеренные на длине волны излучения $\lambda = 265$ нм при $T = 5$ К (а) и $T = 295$ К (б)

4.2 Фотолюминесцентная спектроскопия при селективном возбуждении

На рисунке 4.3 изображены спектры возбуждения люминесценции $\text{LiSrPO}_4:\text{Pr}^{3+}/\text{Na}^+$, $\text{LiSrPO}_4:\text{Pr}^{3+}/\text{Mg}^{2+}$ и $\text{LiSrPO}_4:\text{Pr}^{3+}$ (последние приведены для сравнения). Все спектры имеют по три основные полосы, которые, как было объяснено ранее (см. п. 3.1.2), могут быть отнесены к внутрицентровому возбуждению Pr^{3+} посредством $4f^2 \rightarrow 4f^1 5d^1$ переходов (225 нм, 190 нм) и поглощению групп $[\text{PO}_4]^{3-}$ в матрице LiSrPO_4 (160 нм). Спектры возбуждения межконфигурационных переходов Pr^{3+} в рассматриваемых материалах практически не различаются, тогда как в спектрах возбуждения $^3P_0 \rightarrow ^3H_4$ переходов заметны отличия, особенно выраженные в объекте, солегированном ионами Mg^{2+} . Последнее выражается в перераспределении относительной эффективности возбуждения $4f \rightarrow 4f$ переходов между полосой поглощения матрицы (160 нм) и полосой $4f \rightarrow 5d$ переходов (225 нм) в пользу последней. Это говорит о более высокой вероятности протекания каскадной эмиссии в материале, солегированном ионами Mg^{2+} , что, в свою очередь, вероятно, является следствием смещения полосы $4f^1 5d^1$ конфигурации выше по энергии.

Другим явным отличием, наблюдаемым в спектрах возбуждения люминесценции Pr^{3+} в трёх рассматриваемых материалах, является смещение максимума полосы собственного поглощения матрицы (поглощение в комплексах

$[\text{PO}_4]^{3-}$) (рисунок 4.3 (б)) в пределах 3-5 нм. Возможной причиной этого сдвига является разный размер частиц порошков, что приводит к различиям в процессах диффузного отражения.

Важно отметить также, что полученные данные позволяют сделать вывод о том, что стоксов сдвиг люминесценции Pr^{3+} в LiSrPO_4 остаётся неизменным при введении дополнительных примесей Na^+ , Mg^{2+} .

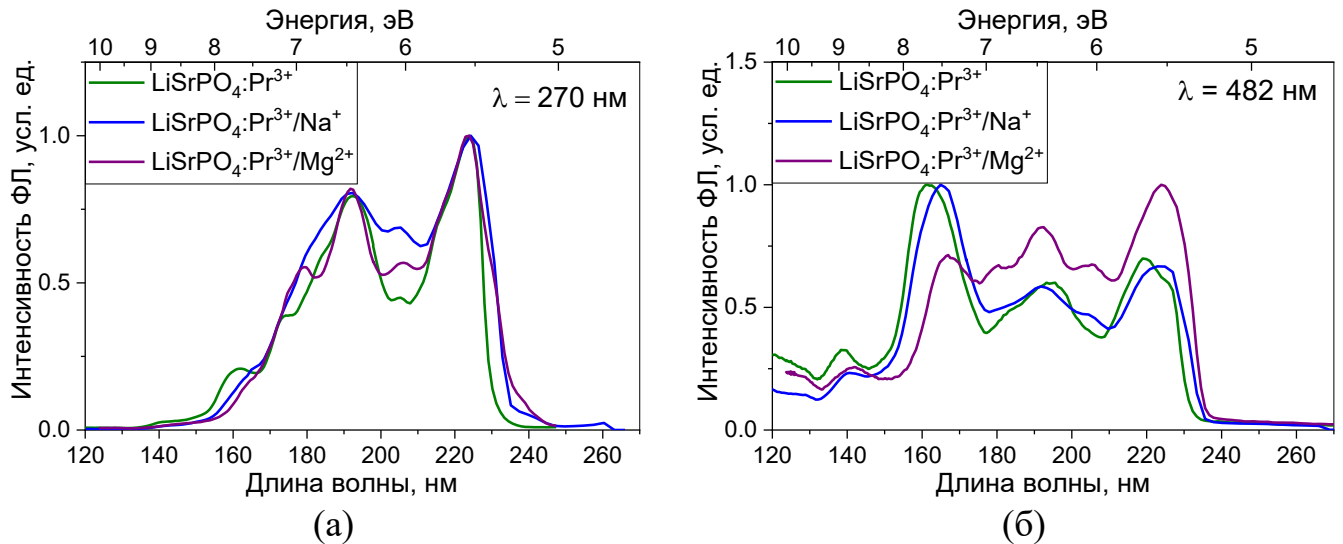


Рисунок 4.3 – Спектры возбуждения люминесценции $\text{LiSrPO}_4:\text{Pr}^{3+}$, $\text{LiSrPO}_4:\text{Pr}^{3+}/\text{Na}^+$, $\text{LiSrPO}_4:\text{Pr}^{3+}/\text{Mg}^{2+}$: (а) для $4f^1 5d^1 \rightarrow 4f^2$ переходов (225 нм), (б) для перехода ${}^3P_0 \rightarrow {}^3H_4$ (482 нм); $T = 5$ К

На рисунке 4.4 изображены спектры ФЛ $\text{LiSrPO}_4:\text{Pr}^{3+}/\text{Na}^+$ и $\text{LiSrPO}_4:\text{Pr}^{3+}/\text{Mg}^{2+}$ при внутрицентровом возбуждении ионов Pr^{3+} $\lambda = 225$ нм и $\lambda = 160$ нм (поглощение в группах PO_4^{3-}). В целом, спектры фотолюминесценции этих двух объектов не отличаются от спектров $\text{LiSrPO}_4:\text{Pr}^{3+}$. Как и в спектрах ИКЛ, в спектрах ФЛ доминируют полосы $4f^1 5d^1 \rightarrow 4f^2$ переходов Pr^{3+} , а линии $4f \rightarrow 4f$ переходов имеют малую интенсивность. При внутрицентровом возбуждении (225 нм) последние в спектре практически не видны, что указывает на низкую вероятность нежелательных процессов рекомбинации при таком возбуждении. Полосы в областях 300-350 нм и 350-450 нм, которые нельзя связать с собственной эмиссией ионов Pr^{3+} , также видны в спектрах ФЛ. Возможность возбуждения излучения в области 350-450 нм при внутрицентровом возбуждении Pr^{3+} указывает на протекание процессов переноса энергии между примесным ионом и дефектами.

Подробно дефекты в исследуемых образцах, в том числе в $\text{LiSrPO}_4:\text{Pr}^{3+}/\text{Na}^+$ и $\text{LiSrPO}_4:\text{Pr}^{3+}/\text{Mg}^{2+}$ рассматриваются в главе 6.

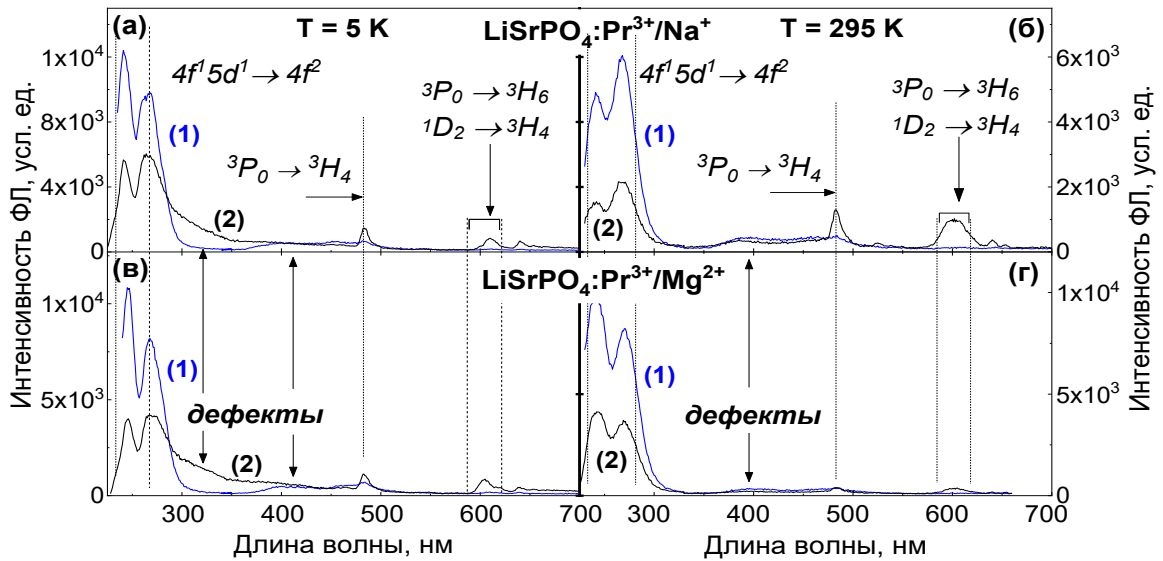


Рисунок 4.4 – Спектры ФЛ $\text{LiSrPO}_4:\text{Pr}^{3+}/\text{Na}^+$ (а, б), $\text{LiSrPO}_4:\text{Pr}^{3+}/\text{Mg}^{2+}$ (в, г) при возбуждении $\lambda = 225$ нм (1), 160 нм (2), $T = 5$ К (а, в), 295 К (б, г)

4.3 Рентгенолюминесцентная спектроскопия

Рентгенолюминесцентные исследования микрокристаллических порошков $\text{LiSrPO}_4:\text{Pr}^{3+},\text{Na}^+$ и $\text{LiSrPO}_4:\text{Pr}^{3+}/\text{Mg}^{2+}$ не проводились.

4.4 Температурная зависимость выхода люминесценции

Исследования температурной зависимости выхода люминесценции $\text{LiSrPO}_4:\text{Pr}^{3+},\text{Na}^+$ и $\text{LiSrPO}_4:\text{Pr}^{3+}/\text{Mg}^{2+}$ проводились с использованием как селективного фотовозбуждения (УФ), так и при облучении катодными лучами. В последнем случае выход определялся интегрированием кривой кинетики затухания люминесценции в диапазоне 0-1 мкс. Полученные кривые в диапазоне температур 5-300 К изображены на рисунке 4.5.

При рассмотрении кривых заметна разница как между образцами, так и между различными способами возбуждения в случае образца, солегированного ионами Na^+ . Более того, рассматриваемые зависимости в некоторой степени отличаются от полученных для $\text{LiSrPO}_4:\text{Pr}^{3+}$ (рисунок 3.4 (б)) – кроме зависимости, полученной для $\text{LiSrPO}_4:\text{Pr}^{3+}, \text{Na}^+$ при возбуждении импульсными катодными лучами. Тем не менее, общий характер зависимости – возрастание выхода

люминесценции с ростом температуры – говорит о протекании схожих процессов. Возрастание выхода люминесценции с температурой рождает предположение о наличии альтернативных (конкурирующих) каналов захвата носителей заряда (см. п. 3.1.4).

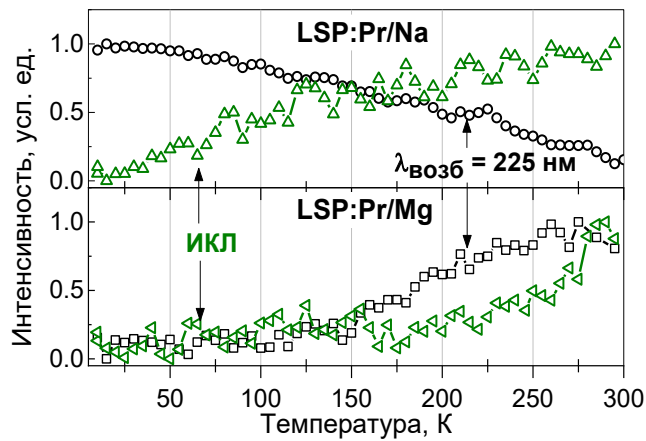


Рисунок 4.5 – Температурные зависимости выхода люминесценции на длине волны 265 нм $\text{LiSrPO}_4:\text{Pr}^{3+}, \text{Na}^+$ и $\text{LiSrPO}_4:\text{Pr}^{3+}, \text{Mg}^{2+}$, измеренные при селективном фотовозбуждении (225 нм) и возбуждении катодными лучами (ИКЛ)

Однако, кривая температурной зависимости выхода люминесценции образца, солегированного ионами Na^+ при внутрицентровом возбуждении Pr^{3+} (225 нм) вызывает дополнительные вопросы, так как показывает затухание люминесценции с ростом температуры. Отличие в этих зависимостях можно объяснить следующим образом. При возбуждении люминесценции катодными лучами создаются электронно-дырочные пары; носители заряда могут быть захвачены на ловушки, ассоциированные с дефектами. С ростом температуры захваченные носители заряда делокализуются, что приводит к росту интенсивности рекомбинационной люминесценции. В то же время, можно описать три причины тушения люминесценции при селективном возбуждении: авто-ионизация, безызлучательный перенос энергии иону-акцептору или особенности конфигурационной диаграммы. Перенос энергии дефектам кристаллической решётки действительно наблюдается, что подтверждается небольшим уменьшением постоянной затухания в $\text{LiSrPO}_4:\text{Pr}^{3+}, \text{Na}^+$ по сравнению с объектом без дополнительной примеси (15 и 18 нс соответственно при комнатной

температуре). Тем не менее, данных об интенсивности процесса нет. В то же время при низкой температуре постоянная затухания люминесценции в объекте уменьшается до 10-11 нс, а «медленный» (~100 нс) компонент практически исчезает, что говорит о переходном захвате носителей заряда на ловушки, а также о том, что примесные центры Pr^{3+} не подвергаются авто-ионизации при комнатной температуре. Эти рассуждения позволяют сделать предположение о том, что характер температурной зависимости выхода люминесценции $\text{LiSrPO}_4:\text{Pr}^{3+}$, Na^+ при внутрицентровом возбуждении в большей степени объясняется особенностями конфигурационной диаграммы Pr^{3+} -центров.

Стоит упомянуть, что похожий характер температурной зависимости люминесценции Pr^{3+} в области межконфигурационных переходов наблюдался в некоторых сложных оксидах, например гранате $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Pr}^{3+}$ [90], а также в фосфатах $\text{KLuP}_2\text{O}_7:\text{Pr}^{3+}$ [91] и $\text{K}_3\text{Lu}(\text{PO}_4)_7:\text{Pr}^{3+}$ [92].

4.5 Изменения в люминесцентных свойствах $\text{LiSrPO}_4:\text{Pr}^{3+}$ при введении ионов Na^+ и Mg^{2+}

1. В первую очередь следует обсудить изменения в кристаллической структуре фосфата LiSrPO_4 при легировании его ионами Na^+ и Mg^{2+} . Экспериментально показано, что введение ионов Na^+ и Mg^{2+} создаёт примесные фазы в кристаллической структуре LiSrPO_4 (см. дифрактограммы, п. 2.1.2). Кроме того, Kamei et.al [93] в исследованиях $\text{LiSrPO}_4:\text{Eu}^{2+}$, Mg^{2+} показали переход из орторомбической фазы объекта к гексагональной при введении ионов Mg^{2+} , что, по предположению авторов, связано с большой разницей ионных радиусов Mg^{2+} и Sr^{2+} . И, так как гексагональная структура обладает большей симметрией, чем орторомбическая, наблюдалось усиление люминесценции ионов Eu^{2+} . В данной же работе, несмотря на явную разницу в фазовом составе трёх объектов, значительных отличий спектрально-люминесцентной картины не было обнаружено. По всей видимости, структурные изменения не повлияли в заметной мере на кристаллическое поле, окружающее ионы Pr^{3+} . То же можно сказать и о возможном влиянии разницы ионных радиусов ионов Na^+ и Mg^{2+} и замещаемых ими Li^+ и Sr^{2+} : хотя это, несомненно, приводит к изменению кристаллического поля в

элементарной ячейке, маловероятно одновременное нахождение ионов содопантов и Pr^{3+} в одной ячейке ввиду низкой концентрации примесных ионов.

2. Что же касается люминесцентных свойств объектов, хотя ранее было отмечено отсутствие заметных изменений, связанных с солегированием ионами Na^+ и Mg^{2+} , можно обратить внимание на некоторые отличия. Это, например, более высокая интенсивность полосы межконфигурационных переходов $4f^1 5d^1 \rightarrow 4f^2$ в присутствии ионов Na^+ по сравнению с объектом, солегированным Mg^{2+} (до 2-3 раз). Это явление может быть связано с увеличением эффективности переноса энергии от матрицы ионам активатора в объекте с ионами Na^+ , что, в свою очередь, может быть вызвано небольшим сужением запрещённой зоны. Сужение запрещённой зоны гипотетически может «сокрыть» неглубокие ловушки и тем самым увеличить вероятность протекания процессов релаксации по излучательным каналам. Тем не менее, в данном случае концентрация ионов Na^+ (1 мол.%) маловероятно может привести к таким изменениям, и спектроскопические данные не предоставляют свидетельств этому. С другой стороны, изменение ширины запрещённой зоны гипотетически возможно, поэтому синтез и исследование объектов с более высокой концентрацией Na^+ (или других ионов) представляет собственный интерес. Таким образом, увеличенный выход люминесценции Pr^{3+} в LiSrPO_4 в присутствии ионов Na^+ более вероятно связан со структурными отличиями объектов.

Небольшую разницу также можно отметить в механизмах возбуждения $4f \rightarrow 4f$ излучательных переходов в объектах. Сравнивая спектры возбуждения $4f \rightarrow 4f$ люминесценции всех трёх объектов (рисунок 4.3 (б)), можно увидеть, что в присутствии ионов Mg^{2+} увеличивается вероятность заселения уровня 3P_0 путем возбуждения в полосу состояний $5d$, что проявляется в спектрах люминесценции $\text{LiSrPO}_4:\text{Pr}^{3+}/\text{Mg}^{2+}$ в виде уменьшения отношения интенсивностей полос межконфигурационных переходов и линий внутрiconфигурационных переходов.

Подытоживая, можно заключить, что значительных изменений в спектрально-люминесцентных свойствах $\text{LiSrPO}_4:\text{Pr}^{3+}$ при дополнительном легировании ионами Na^+ и Mg^{2+} не было обнаружено при концентрации 1 мол.%

4.6 Выводы по главе 4

1. С целью изучения возможности устранения дефектов кристаллической структуры $\text{LiSrPO}_4:\text{Pr}^{3+}$, связанных с необходимостью компенсации заряда, были синтезированы микрокристаллические порошки $\text{LiSrPO}_4:\text{Pr}^{3+}$, солегированные ионами Na^+ и Mg^{2+} .

2. С применением комплекса экспериментальных методик, включая время-разрешённую люминесцентную спектроскопию, были исследованы люминесцентные свойства микрокристаллических порошков $\text{LiSrPO}_4:\text{Pr}^{3+}/\text{Na}^+$ и $\text{LiSrPO}_4:\text{Pr}^{3+}/\text{Mg}^{2+}$.

3. Введение со-допантов (Na^+ , Mg^{2+}) внесло изменения в кристаллическую структуру $\text{LiSrPO}_4:\text{Pr}^{3+}$.

4. Введение со-допантов (Na^+ , Mg^{2+}) в $\text{LiSrPO}_4:\text{Pr}^{3+}$ в концентрации 1 мол.% не привело к значительным изменениям в люминесцентных свойствах по сравнению с объектом без со-допантов.

5 ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА $\text{LiSrPO}_4:\text{Pr}^{3+}$, СОЛЕГИРОВАННОГО ИОНАМИ Dy^{3+} , Sm^{3+}

В данной главе используются материалы, опубликованные в статье [А6].

Научная проблема светодиодов «тёплого» белого света была подробно описана в п. 1.3. Как было отмечено, среди кандидатов на роль активаторов для люминофоров выделяются редкоземельные ионы, в том числе, Dy^{3+} и Sm^{3+} . Использование в паре с ними ионов Pr^{3+} даёт возможность усиления интенсивности их люминесценции (или наоборот, в случае Dy^{3+}) благодаря близости возбуждённых энергетических уровней и переноса энергии между ними. Кроме того, сам ион Pr^{3+} демонстрирует люминесценцию в красной области спектра, что важно для получения тёплого белого свечения.

В предыдущих главах также обсуждались отличительные свойства фосфатов как матриц для люминофоров, включая их термическую и химическую стабильность. Одним из представителей семейства фосфатов является уже рассмотренный ранее LiSrPO_4 .

Имеются литературные данные о свойствах люминесценции материалов семейства ABPO_4 (А = щелочной элемент, В = щелочно-земельный элемент), легированных ионами Pr^{3+} как потенциальных люминофоров для белых светодиодов, например NaMPO_4 (М = Mg, Ca, Sr, Ba), которые были показаны как красно-оранжевые люминофоры [94]. Также известны исследования материалов этой группы при активировании ионами Dy^{3+} : $\text{LiSrPO}_4:\text{Dy}^{3+}$ [26], $\text{LiBaPO}_4:\text{Dy}^{3+}$ [30] – такие люминофоры, благодаря особенностям структуры энергетических уровней Dy^{3+} , могут испускать белое свечение.

Кроме того, в недавнее время появились исследования люминофоров для светодиодов, использующих два активатора, например Pr^{3+} и Dy^{3+} . Энергетические уровни этих двух ионов находятся близко друг к другу, и между ними может происходить перенос энергии в обоих направлениях. Варьируя их концентрацию, можно управлять цветовой температурой свечения люминофора, в который они были добавлены. Исследований, посвящённых люминофорам, солегирированным

этой парой ионов, немного. В литературе такие материалы в основном представлены стёклами, например литий-боратное стекло [42], фторо-боросиликатное стекло [95] – в этих работах материалы демонстрировали близкое к белому свечение. Гораздо меньше данных имеется о люминесцентных свойствах кристаллов, легированных парой ионов $\text{Pr}^{3+}/\text{Dy}^{3+}$, например CaTiO_3 , который также испускает близкий к белому свет [74].

Как было отмечено в п.1.3, большая часть исследований в области поиска и разработки новых люминофоров для wLED посвящена красным люминофорам. Одним из возможных активаторов для таких веществ является Sm^{3+} . Применение вместе с ионами Sm^{3+} со-допанта Pr^{3+} позволяет усилить его красное свечение благодаря переносу энергии с последнего. Это было продемонстрировано, например, для $\text{LiY}(\text{MoO}_4)_2: \text{Sm}^{3+}/\text{Pr}^{3+}$ [44] и $\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}: \text{Sm}^{3+}/\text{Pr}^{3+}$ [45].

В данной главе обсуждаются люминесцентные свойства LiSrPO_4 , легированного ионами Pr^{3+} (1 мол.%) и солегированного ионами Dy^{3+} или Sm^{3+} (в той же концентрации). Рассматриваются процессы переноса энергии между примесными ионами.

5.1 Импульсная катодолуминесцентная спектроскопия

Хотя временные характеристики люминесценции рассматриваемых люминофоров не имеют критического значения в ожидаемом применении, использование методов время-разрешённой импульсной катодолуминесцентной спектроскопии позволит изучить влияние дополнительных примесей на свойства эмиссии собственно ионов Pr^{3+} , который характеризуется наличием быстрых переходов в ультрафиолетовой области. Кроме того, возбуждение катодными лучами позволяет получить наиболее полную спектрально-люминесцентную картину объектов для дальнейшего детального изучения.

Спектры ИКЛ $\text{LiSrPO}_4: \text{Pr}^{3+}/\text{Dy}^{3+}$, Sm^{3+} , измеренные в разных временных окнах, изображены на рисунке 5.1. В обоих объектах эмиссия со-допантов Dy^{3+} , Sm^{3+} преобладает в спектрах (в «полном» временном окне). Как и ожидается, спектры представлены набором линий в видимой и ближней инфракрасной

областях спектра. Первое, что привлекает внимание – это слабая интенсивность эмиссии собственно ионов Pr^{3+} по сравнению с эмиссией ионов со-допантов.

В спектрах люминесценции объекта, солегированном ионами Dy^{3+} стоит обратить внимание на линию в области 490 нм, которая, вероятнее всего, представляет собой смесь излучения Dy^{3+} (переход ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{15/2}$) и Pr^{3+} (переход ${}^3P_0 \rightarrow {}^3H_4$). Определение вклада каждого из ионов в интенсивность этой линии возможно при анализе спектров возбуждения эмиссии на этой длине волны. Любопытно, что отношение интенсивностей линий, соответствующих переходам ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{15/2}$ и ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$ меняется меняет знак при изменении температуры. Это связано с тем, что вероятность вынужденного электрически-дипольного перехода ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$ (${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{15/2}$ является магнитно-дипольным), сильно зависит от симметрии окружения иона Dy^{3+} , и чем она ниже (при отсутствии центра инверсии), тем выше интенсивность этого перехода [96]. При изменении температуры поле лигандов претерпевает изменения. Одновременно с этим увеличение интенсивности люминесценции в области 490 нм при низкой температуре может быть вызвано «разгоранием» эмиссии Pr^{3+} (${}^3P_0 \rightarrow {}^3H_4$).

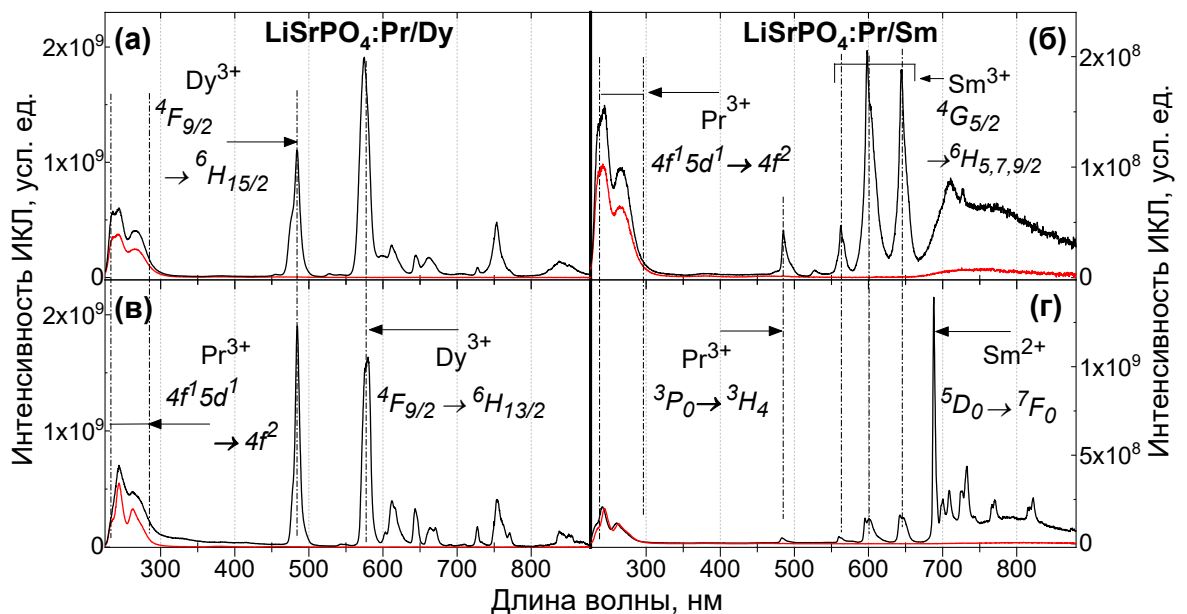


Рисунок 5.1 – Спектры ИКЛ: (а, в) $\text{LiSrPO}_4:\text{Pr}^{3+}/\text{Dy}^{3+}$, (б, г) $\text{LiSrPO}_4:\text{Pr}^{3+}/\text{Sm}^{3+}$, измеренные в «быстром» (красный) и «полном» (чёрный) временных окнах, $T = 5 \text{ K}$ (в, г), 295 K (а, б)

В спектрах люминесценции объекта, солегированном ионами Sm^{3+} , наблюдается любопытное явление – наличие линий и полос люминесценции в инфракрасной области, которые не могут быть связаны с излучательными переходами трёхвалентного иона самария. В спектрах, записанных при комнатной температуре, имеется широкая неэлементарная полоса в области 700-850 нм. Нечёткость линии, описывающей спектр в этой области, связана с пониженной чувствительностью регистрационной системы экспериментальной установки в этом диапазоне длин волн. Два признака – ширина полосы и её проявление (хоть и с низкой интенсивностью) в спектре, записанном в «быстром» временном окне – говорят о том, что в объекте присутствуют ионы Sm^{2+} , которые демонстрируют $5d \rightarrow 4f$ излучательные переходы. Подобная спектральная картина наблюдалась, в частности, в похожем объекте – $\text{KSrPO}_4:\text{Sm}^{2+}$, в спектрах которого проявлялись как переходы трёхвалентного, так и двухвалентного иона самария, в том числе, межконфигурационные [97]. К слову, полоса $5d \rightarrow 4f$ переходов Sm^{2+} в спектрах, продемонстрированных в указанной работе, находится в приблизительно той же области длин волн. Постоянная затухания $4f5d \rightarrow 4f$ переходов иона Sm^{2+} в $\text{KSrPO}_4:\text{Sm}^{2+}$ была оценена авторами величиной порядка сотни микросекунд, но имеются литературные данные о более быстрой эмиссии данного рода в других объектах, например, порядка 1 мкс в $\text{SrI}_2:\text{Sm}^{2+}$ [98] или 4 мкс в $\text{CsYBr}_3:\text{Sm}^{2+}$ [99]. В данной работе временные характеристики межконфигурационной люминесценции Sm^{2+} в $\text{LiSrPO}_4:\text{Pr}^{3+}/\text{Sm}^{3+}$ не изучались в виду функциональных ограничений экспериментальной установки.

В спектре люминесценции $\text{LiSrPO}_4:\text{Pr}^{3+}/\text{Sm}^{3+}$, измеренном при низкой температуре, имеется и другое свидетельство наличия в объекте двухвалентных ионов самария – линия очень высокой интенсивности (на порядок выше остальных линий и полос в спектре) в области 690 нм, которая характерна для $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ перехода иона Sm^{2+} .

5.2 Рентгенолюминесцентная спектроскопия

Исследование люминесцентных свойств $\text{LiSrPO}_4:\text{Pr}^{3+}/\text{Dy}^{3+}$, Sm^{3+} в данной работе не проводилось.

5.3 Фотолюминесцентная спектроскопия при селективном возбуждении

Имея спектры люминесценции объектов при возбуждении катодными лучами, можно перейти к изучению их люминесцентных свойств при селективном фото-возбуждении.

Спектры люминесценции рассматриваемых объектов имеют богатый набор линий, а присутствие в их составе ионов Pr^{3+} даёт возможность возбуждения люминесценции в ультрафиолетовой области (~ 225 нм). В связи с этим спектры возбуждения люминесценции объектов были измерены на двух разных экспериментальных установках – в диапазоне ВУФ-УФ (120-300 нм) и УФ-видимом (250-500 нм). В реальном применении (светодиоды) для возбуждения люминесценции используются обычно длины волн в области ближнего ультрафиолета, но в настоящем исследовании более высокие энергии возбуждения могут помочь в рассмотрении деталей процессов переноса энергии. В первом диапазоне исследовались процессы возбуждения люминесценции для основных линий эмиссии Pr^{3+} и Dy^{3+} (в том числе для дифференциации эмиссии в области 480 нм). Во втором диапазоне энергий исследовались линии эмиссии Dy^{3+} и Sm^{3+} в видимом диапазоне.

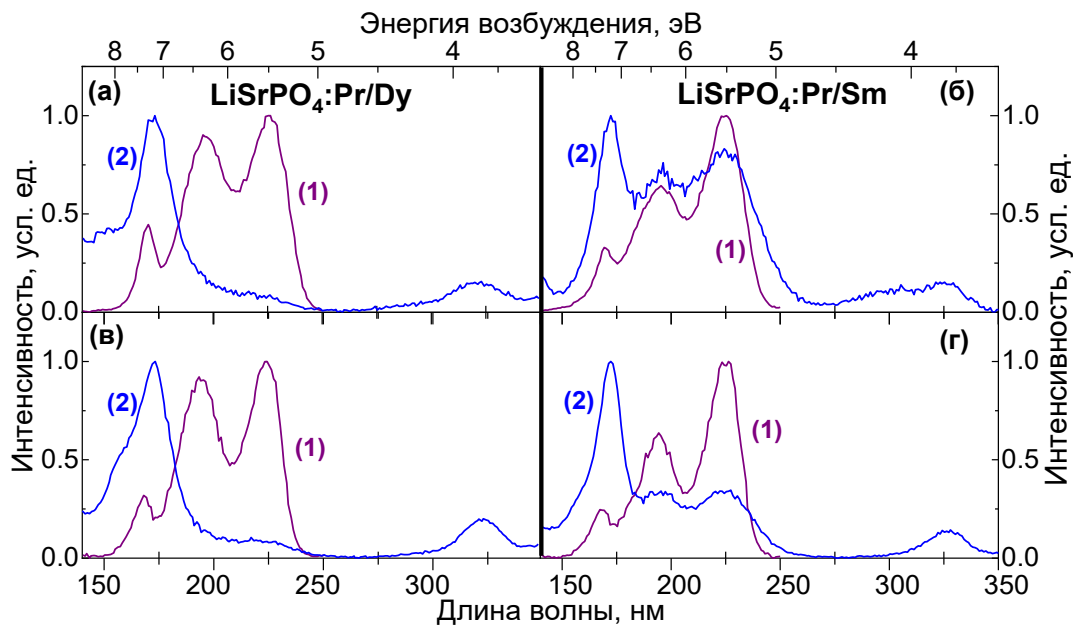


Рисунок 5.2 – СВЛ: (а, в) $\text{LiSrPO}_4:\text{Pr}^{3+}/\text{Dy}^{3+}$, (б, г) $\text{LiSrPO}_4:\text{Pr}^{3+}/\text{Sm}^{3+}$ на длинах волн 265 нм (1), 482 нм (2), $T = 5$ К (в, г), 295 К (а, б)

На рисунке 5.2 изображены СВЛ $\text{LiSrPO}_4:\text{Pr}^{3+}/\text{Dy}^{3+}$ и $\text{LiSrPO}_4:\text{Pr}^{3+}/\text{Sm}^{3+}$, записанные для длин волн эмиссии 265 нм ($4f^1 5d^1 \rightarrow 4f^2$ переходы Pr^{3+}) и 482 нм (соответствует переходам $\text{Dy}^{3+} \ ^4F_{9/2} \rightarrow \ ^6H_{15/2}$ и $\text{Pr}^{3+} \ ^3P_0 \rightarrow \ ^3H_4$). Формы кривых для первого типа эмиссии в целом соответствуют полученным для $\text{LiSrPO}_4:\text{Pr}^{3+}$ (рисунок 3.3 (а)). Больше интереса вызывают спектры, измеренные для длины волны излучения 482 нм. Так, в объекте, солегированном ионами Dy^{3+} , отчётливо видны лишь слабые полосы в области 200-250 нм, что говорит о том, что излучательный переход $\ ^3P_0 \rightarrow \ ^3H_4$ Pr^{3+} даёт меньший вклад в интенсивность излучения соединения на данной длине волны и заселения возбуждённого состояния $\text{Dy}^{3+} \ ^4F_{9/2}$ при этих энергиях не происходит. В случае объекта, солегированного ионами Sm^{3+} , очевидно, излучение на этой длине волны полностью рождается из указанного перехода Pr^{3+} , и форма соответствующего спектра повторяет полученную ранее для $\text{LiSrPO}_4:\text{Pr}^{3+}$ (рисунок 3.3 (а)).

Особое внимание привлекает полоса, обнаруженная в СВЛ на 482 нм в области 300-350 нм. Она не может соответствовать собственным энергетическим переходам ни в одном из ионов-активаторов. Есть два предположения о происхождении этой полосы: второй порядок свечения от источника возбуждения (дейтериевая лампа имеет максимум интенсивности в 160 нм), либо перенос энергии с дефекта кристаллической структуры. Это явление в настоящей главе не обсуждается, но будет изучено в главе 6.

Несомненно, учитывая ожидаемое применение исследуемых материалов, больший интерес представляют спектры возбуждения спектральных линий Dy^{3+} и Sm^{3+} в видимом диапазоне. Для объекта с добавлением Sm^{3+} были измерены СВЛ для длин волн эмиссии 600 нм ($\ ^4G_{5/2} \rightarrow \ ^6H_{7/2}$, Sm^{3+}) и 730 нм ($5d \rightarrow 4f$, Sm^{2+} и/или $\ ^3P_0 \rightarrow \ ^3F_4$, Pr^{3+}). Для объекта с добавлением Dy^{3+} были измерены СВЛ для длин волн эмиссии 575 нм ($\ ^4F_{9/2} \rightarrow \ ^6H_{13/2}$, Dy^{3+}) и 615 нм ($\ ^3P_0 \rightarrow \ ^3H_6$, Pr^{3+}). Графики, изображающие СВЛ для обоих соединений показаны на рисунке 5.3. Основные переходы с указанием ионов, в которых они происходят, отмечены.

В СВЛ $\text{LiSrPO}_4:\text{Pr}^{3+}/\text{Sm}^{3+}$ (рисунок 5.3 (а)) виден набор линий, показывающих возможность возбуждения люминесценции на выбранных длинах волн как путём

возбуждения ионов Sm^{3+} , так и ионов Pr^{3+} . Для перехода на длине волны 600 нм это однозначно говорит о протекании процессов переноса энергии $\text{Pr}^{3+} \rightarrow \text{Sm}^{3+}$ (область 425-500 нм). Что касается излучения на длине волны 730 нм, то оно может соответствовать как $5d \rightarrow 4f$ переходам Sm^{2+} (на что указывает ширина полосы в спектре эмиссии и наличие максимума в СВЛ в области 400 нм), так и переходу ${}^3P_0 \rightarrow {}^3F_4$ Pr^{3+} . Наиболее вероятно, что эта полоса в спектре люминесценции представляет собой смесь эмиссии двух типов. «Общая» полоса в области 400 нм указывает на возможность возбуждения люминесценции этого соединения с эмиссией в 600 и 730 нм одновременно, что позволяет получить красно-оранжевое свечение. Один из самых популярных полупроводниковых светодиодов InGaN испускает излучение в том числе на длинах волн около 400 нм. Таким образом, имеется возможность использовать комбинацию $\text{LiSrPO}_4:\text{Pr}^{3+}/\text{Sm}^{3+}$ -InGaN в красных светодиодах, что в комбинации с «синими» и «зелёными» люминофорами позволит получить тёплый белый свет.

Анализ СВЛ $\text{LiSrPO}_4:\text{Pr}^{3+}/\text{Dy}^{3+}$ (рисунок 5.3 (б)) представляет меньше сложностей. Исследованные длины волн эмиссии однозначно соответствуют каждому из примесных ионов, хотя наблюдается перекрытие двух спектров в области 350-400 нм, ~450 и ~470 нм, последние два – в связи с близостью энергий возбуждённых состояний 3P_2 (Pr^{3+}) и ${}^4I_{15/2}$ (Dy^{3+}) и 3P_1 (Pr^{3+}) и ${}^4F_{9/2}$ (Dy^{3+}). Как было отмечено в п. 1.3, ионы Dy^{3+} примечательны наличием линий в спектре люминесценции, которые в смешении дают свет, близкий к белому, что позволяет использовать люминофоры на их основе без добавления люминофоров других цветов для коррекции цветовой температуры. Имеющий множество излучательных переходов в красной области спектра ион Pr^{3+} при добавлении в материал, активированный Dy^{3+} , снижает цветовую температуру итогового «общего» свечения, а близость возбуждённых энергетических состояний двух ионов делает возможным протекание процессов переноса энергии между ними и усиление интенсивности люминесценции на определённых длинах волн. Однако, как видно из рисунка, спектры СВЛ двух видов эмиссии практически не пересекаются.

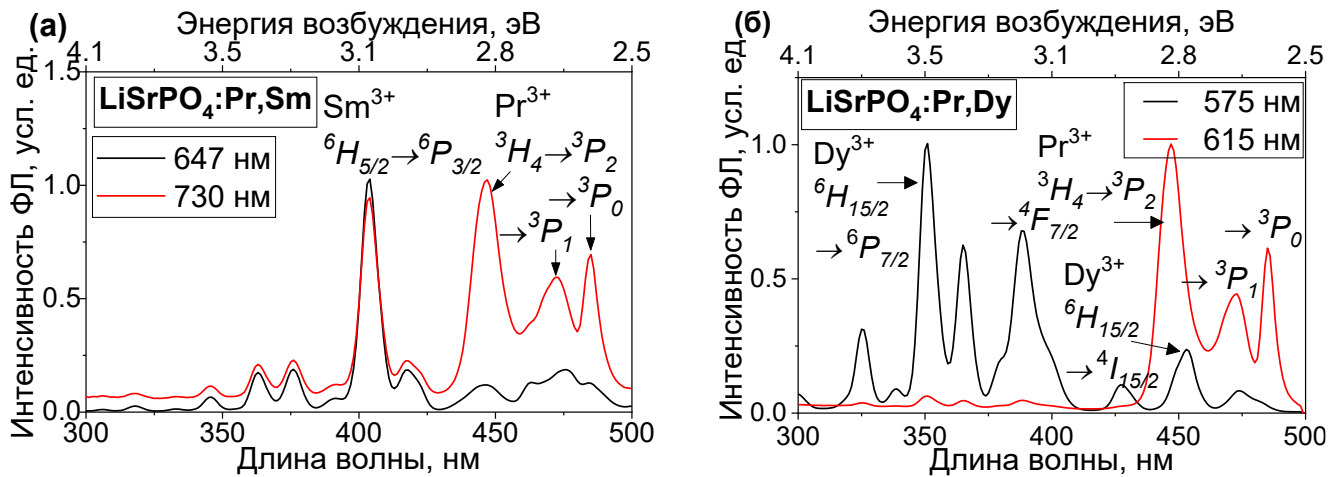


Рисунок 5.3 – СВЛ: (а) $\text{LiSrPO}_4:\text{Pr}^{3+}/\text{Sm}^{3+}$, (б) $\text{LiSrPO}_4:\text{Pr}^{3+}/\text{Dy}^{3+}$, $T = 295 \text{ K}$

Исследования спектров ФЛ объектов также проводились как с возбуждением в ВУФ-УФ диапазоне, так и в диапазоне ближнего УФ-видимой области.

В первую очередь были измерены спектры ФЛ с возбуждением 160 нм (поглощение в фосфорных группах матрицы) и 225 нм ($4f \rightarrow 5d$ переходы Pr^{3+}). При внутрицентровом возбуждении ионов Pr^{3+} (225 нм) спектры ФЛ представлены практически исключительно широкой полосой $4f^1 5d^1 \rightarrow 4f^2$ переходов. В спектрах ФЛ объекта, солегированного ионами Sm^{3+} при таком виде возбуждения видны также излучательные переходы самого иона Sm^{3+} , что ожидаемо ввиду ранее представленных свидетельств о переносе энергии между Pr^{3+} и Sm^{3+} . Однако, обнаруживается особенность, не замеченная в спектрах ИКЛ (рисунок 5.1): наличие слабых по интенсивности широких полос в области 350-500 нм, что более выражено в $\text{LiSrPO}_4:\text{Pr}^{3+}/\text{Sm}^{3+}$. Это наблюдалось и в других образцах $\text{LiSrPO}_4:\text{Pr}^{3+}$ (рисунки 3.3, 4.4) и будет подробно обсуждено в главе 6. При возбуждении в области поглощения фосфорных комплексов в матрице (160 нм) люминесценция ионов-со-допантов в обоих объектах проявляется ярче, чем эмиссия Pr^{3+} как в области $4f^1 5d^1 \rightarrow 4f^2$ так и $4f \rightarrow 4f$ переходов, что может говорить о более эффективном переносе энергии от матрицы – ионам Sm^{3+} и Dy^{3+} . В то же время, как и в ранее исследованных образцах $\text{LiSrPO}_4:\text{Pr}^{3+}$, в спектрах люминесценции, измеренных при низкой температуре, проявляется свечение дефекта в области 300 нм. Обсуждению этого явления посвящена глава 6.

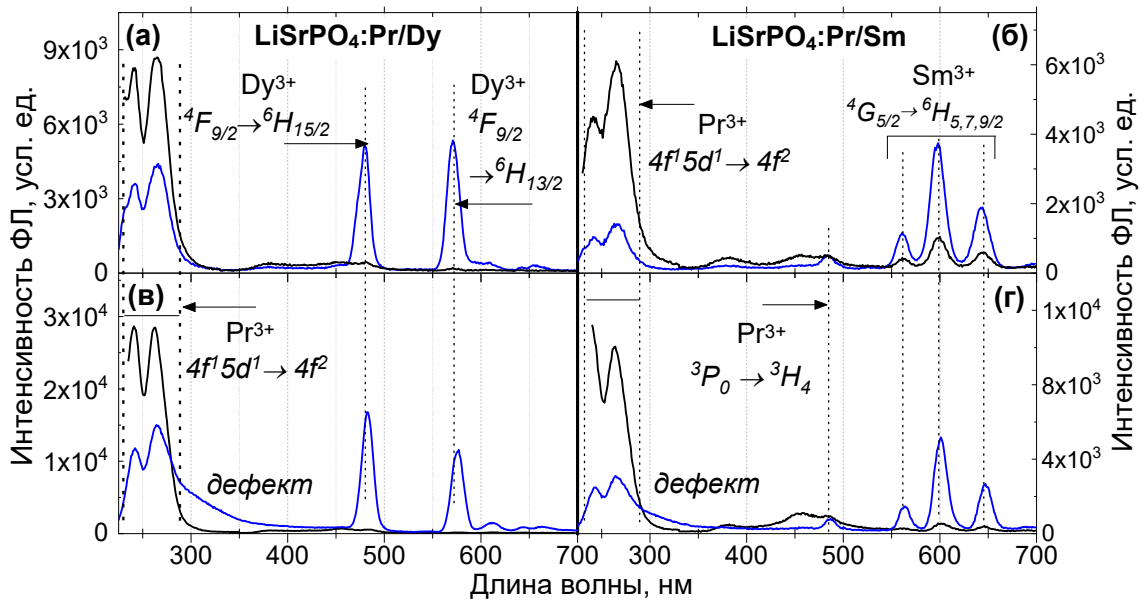


Рисунок 5.4 – Спектры ФЛ: (а, в) LiSrPO₄:Pr³⁺/Dy³⁺, (б, г) LiSrPO₄:Pr³⁺/Sm³⁺ при возбуждении $\lambda = 160$ нм (синий), 225 нм (чёрный), T = 5 К (в, г), 295 К (а, б)

На рисунке 5.5 приведены спектры ФЛ LiSrPO₄:Pr³⁺/Sm³⁺ (а) и LiSrPO₄:Pr³⁺/Dy³⁺ (б) при селективном возбуждении в диапазоне от 350 до 485 нм.

Спектры ФЛ LiSrPO₄:Pr³⁺/Sm³⁺ в очередной раз свидетельствуют о протекании процессов переноса энергии Pr³⁺→Sm³⁺, так как все спектральные линии, соответствующие излучательным переходам Sm³⁺ ярко проявляются и при возбуждении путём перехода $^3H_4 \rightarrow ^3P_0$ (Pr³⁺, 485 нм). Схемы переноса энергии будут описаны в п. 5.4.

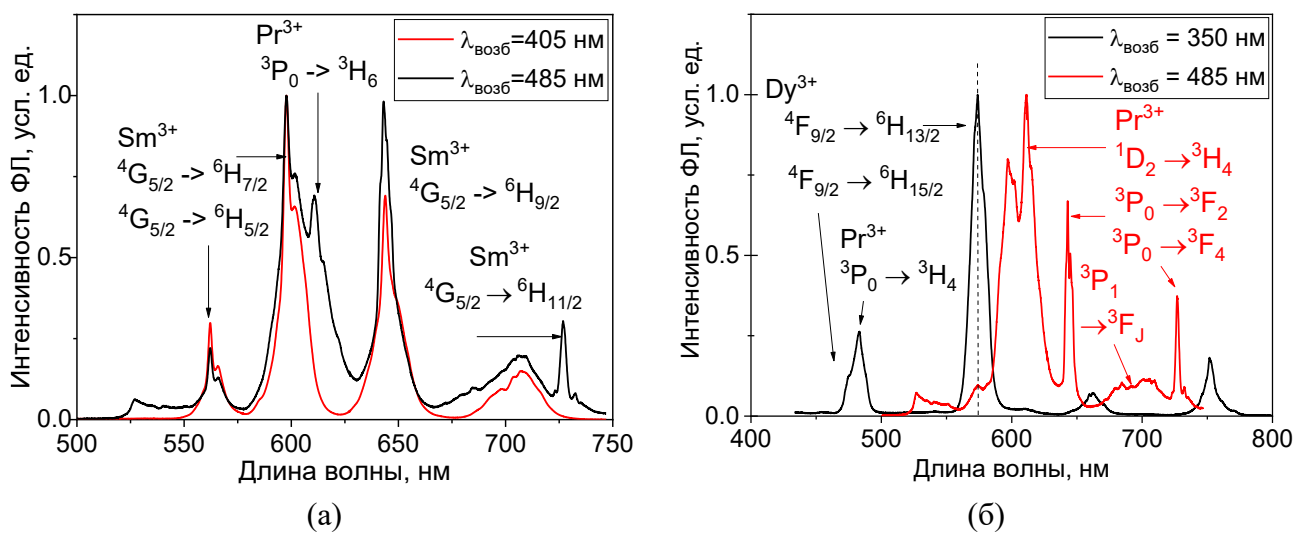


Рисунок 5.5 – Спектры ФЛ: (а) LiSrPO₄:Pr³⁺/Sm³⁺, (б) LiSrPO₄:Pr³⁺/Dy³⁺ при разных энергиях возбуждения, T = 295 К

Спектры ФЛ $\text{LiSrPO}_4:\text{Pr}^{3+}/\text{Dy}^{3+}$ сняты при двух энергиях возбуждения, каждая из которых соответствует внутрицентровому возбуждению одного из активаторов. Как и следовало ожидать из СВЛ, наблюдается лишь незначительный перенос энергии между ионами. Например, при возбуждении 350 нм (${}^6H_{13/2} \rightarrow {}^6P_{7/2}$, Dy^{3+}) полоса в области 480-490 нм представляет собой смесь переходов ${}^3P_0 \rightarrow {}^3H_4$ иона Pr^{3+} и ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{15/2}$ иона Dy^{3+} (об этом говорит неэлементарность полосы). Важно обратить внимание на соотношение интенсивностей ФЛ «синей» (~485 нм) и «жёлтой» (575 нм) линий: в спектре преобладает последняя. Это наблюдение находится в разногласии с данными работы Sun et. al [26], в которой изучался образец $\text{LiSrPO}_4:\text{Dy}^{3+}$, и линия указанного перехода доминировала в спектре ФЛ при данном возбуждении (см. также рисунок 1.4). Объяснить различие можно особенностями локального окружения (низкая симметрия при отсутствии центра инверсии) иона Dy^{3+} , приводящим к увеличению вероятности релаксации электронного возбуждения путём перехода на уровень ${}^6H_{13/2}$ [96]. Несомненно, синтезированные в разных условиях материалы могут обладать совершенно разными структурами: в указанной работе материал был characterized гексагональной структурой, тогда как в настоящей – моноклинной. Именно это отличие, наиболее вероятно, и привело к рассогласованию результатов измерений. В то же время, в работе A. Balakrishna et. al [100], в которой изучалась люминесценция Dy^{3+} в матрицах типа $\text{MNa}(\text{PO}_4)$ ($\text{M} = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) – родственных LiSrPO_4 , «жёлтая» полоса также преобладала в спектре.

5.4 Процессы переноса энергии между ионами Pr^{3+} и Sm^{3+} , Dy^{3+}

Спектры ФЛ и СВЛ $\text{LiSrPO}_4:\text{Pr}^{3+}/\text{Sm}^{3+}$ продемонстрировали интенсивный перенос энергии между примесными ионами. Наблюдаемая высокая вероятность их протекания объясняется взаимным расположением возбуждённых энергетических уровней Pr^{3+} и Sm^{3+} . Наглядно описать процесс переноса энергии между ними можно рассмотрев схемы их энергетических уровней, которые показаны на рисунке 5.6 (показан случай возбуждения ${}^3H_4 \rightarrow 4f^1 5d^1$). Происходит он следующим образом. Уровень возбуждённого состояния $\text{Pr}^{3+} {}^3P_0$ может заселяться путём переноса энергии возбуждения от матрицы (160 нм, полоса поглощения

комплексов PO_4^{3-}), путём релаксации возбуждённого электрона из полосы смешанной конфигурации $5d^1 4f^l$ (~ 225 нм), либо после возбуждающего перехода ${}^3H_4 \rightarrow {}^3P_J$ (~ 450 - 470 нм). Затем энергия может быть передана Sm^{3+} , что приводит к переходу ${}^6H_{5/2} \rightarrow {}^4G_{5/2}$. Как видно из спектров ФЛ (рисунки 5.4 (а), 5.5 (а)), наиболее часто переносом энергии $\text{Pr}^{3+} \rightarrow \text{Sm}^{3+}$ заканчивается третий процесс.

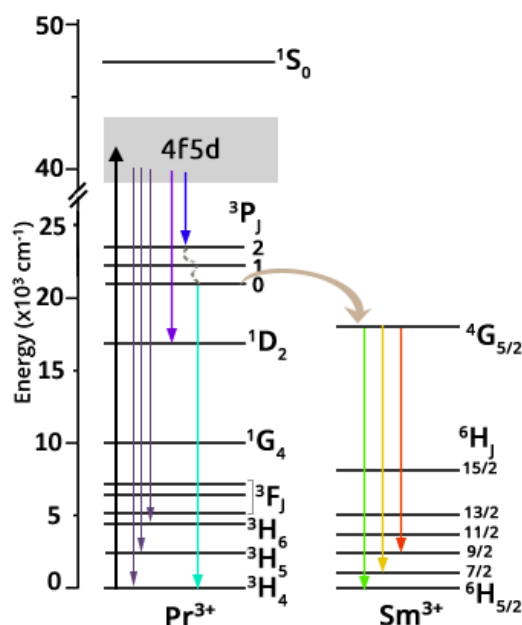


Рисунок 5.6 – Схема переноса энергии между ионами Pr^{3+} и Sm^{3+} в $\text{LiSrPO}_4:\text{Pr}^{3+}/\text{Sm}^{3+}$

Ожидалось, что перенос энергии и/или сенсбилизация будут наблюдаться и в $\text{LiSrPO}_4:\text{Pr}^{3+}/\text{Dy}^{3+}$. Это предполагается из факта близости уровней возбуждённых состояний ${}^4F_{9/2} \text{Dy}^{3+}$ и ${}^3P_0 \text{Pr}^{3+}$ (около $21\,000 \text{ cm}^{-1}$ с разницей в несколько сотен cm^{-1} , ${}^4F_{9/2} \text{Dy}^{3+}$ выше) и пересечения соответствующих спектров ФЛ и СВЛ (см. рисунки 5.3-5.5). Действительно, наличие в спектре ФЛ (рисунок 5.5(б)) при возбуждении люминесценции через ион Dy^{3+} (${}^6H_{13/2} \rightarrow {}^6P_{7/2}$) двух линий в составе полосы в области 480-490 нм говорит об одновременной регистрации как излучательных переходов как в ионе Dy^{3+} , так и в ионе Pr^{3+} . Однако, интенсивность этих линий мала, и другие переходы иона Pr^{3+} в спектре не проявляются. Возможный механизм переноса энергии между Dy^{3+} и Pr^{3+} изображён на рисунке 5.7.

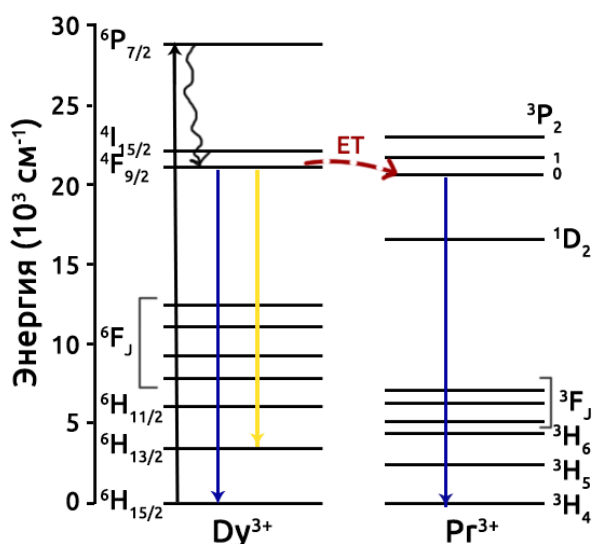


Рисунок 5.7 – Схема переноса энергии между ионами Dy^{3+} и Pr^{3+}

Строго говоря, чтобы в принципе подтвердить и описать процессы переноса энергии между этими двумя ионами, необходимы исследования временных характеристик люминесценции на характерных для каждого иона длинах волн эмиссии при различных концентрациях той и другой примеси.

5.5 Выводы по главе 5

1. С применением комплекса экспериментальных спектроскопических методов исследованы люминесцентные свойства $LiSrPO_4:Pr^{3+}/Dy^{3+}$ и $LiSrPO_4:Pr^{3+}/Sm^{3+}$.
2. Спектры люминесценции $LiSrPO_4:Pr^{3+}/Dy^{3+}$ показывают характерные для Dy^{3+} линии в синей и жёлтой областях спектра. Спектры люминесценции $LiSrPO_4:Pr^{3+}/Sm^{3+}$ показывают линии и полосы, соответствующие излучательным переходам обоих типов примесей, в основном в красной области.
3. В $LiSrPO_4:Pr^{3+}/Sm^{3+}$ наблюдается перенос энергии от ионов Pr^{3+} ионам Sm^{3+} и интенсивное свечение в красной спектральной области.
4. В $LiSrPO_4:Pr^{3+}/Dy^{3+}$ практически не наблюдается перенос энергии между примесными ионами. Для изучения возможностей этого процесса требуются исследования материала с разными концентрациями Dy^{3+} и Pr^{3+} .

6 ДЕФЕКТЫ В МАТРИЦАХ ФОСФАТОВ

В данной главе используются материалы, опубликованные в статьях [A1-A3, A5, A6].

В спектрах люминесценции всех изученных в предыдущих главах фосфатов - KLuP_2O_7 , $\text{Sr}_9\text{Lu}(\text{PO}_4)_7$, $\text{Sr}_9\text{Sc}(\text{PO}_4)_7$, LiSrPO_4 , легированных ионами Pr^{3+} и содопантами, было обнаружено свечение не связанной с активаторами природы в одной и той же спектральной области от 350 до 500 нм. В добавок к этому, в спектрах, записанных при низкой температуре и энергиях возбуждения, близких к E_g (или катодными/рентгеновскими лучами) всех объектов, кроме KLuP_2O_7 имеется также широкая полоса в области 300 нм. Предполагается, что появление этих полос в спектрах связано с дефектами кристаллической решётки, которые, в свою очередь, связаны с фосфорными комплексами $[\text{PO}_4]^{3-}$. Это также могут быть F-центры, которые представляют собой электрон, захваченный кислородной вакансией. Другая гипотеза о природе этого эмиссии – свечение автолокализованных экситонов (АЛЭ).

Данная глава посвящена детальному изучению свойств люминесценции этого типа и обсуждению их происхождения.

6.1 Фотолюминесцентные исследования дефектов

Ранее в спектрах люминесценции $\text{LiSrPO}_4:\text{Pr}^{3+}$ (в том числе с дополнительными примесями Na^+ , Mg^{2+} , Dy^{3+} , Sm^{3+}) – см. рисунки 3.1-3.3, 4.1, 4.4, 5.1, 5.4 – были обнаружены слабые по интенсивности полосы в области 350-500 нм, а также полосы с центром в области 300 нм (только при низкой температуре и высокой энергии возбуждения). Важно учесть, что в обеих указанных областях возможны собственные излучательные переходы ионов Pr^{3+} из смешанной $4f^1 5d^1$ конфигурации на уровни возбуждённых состояний $4f$ конфигурации: 3F_3 (~300-350 нм), 1D_2 (~370 нм), 3P_J (~450 нм). Однако, при измерении спектров ИКЛ в «быстром» временном окне (0-32 нс) указанные полосы в спектрах практически не видны.

В качестве первого шага для определения природы этого излучения были измерены СВЛ на длине волны 420 нм (приблизительный центр полосы). Для трёх объектов $\text{LiSrPO}_4:\text{Pr}^{3+}$ (+ Na^+ , Mg^{2+}) СВЛ были изучены вплоть до области энергий вблизи края фундаментального поглощения с использованием синхротронного излучения. Также была изучена область более низких энергий от 5 до 3,5 эВ с использованием дейтериевой лампы на экспериментальной установке с низким спектральным разрешением и невысокой интенсивностью. Для $\text{LiSrPO}_4:\text{Pr}^{3+}/\text{Dy}^{3+}$ (и Sm^{3+}) СВЛ были измерены только на последней установке в диапазоне энергий 3,5-8,5 эВ. Все перечисленные спектры представлены на рисунке 6.1.

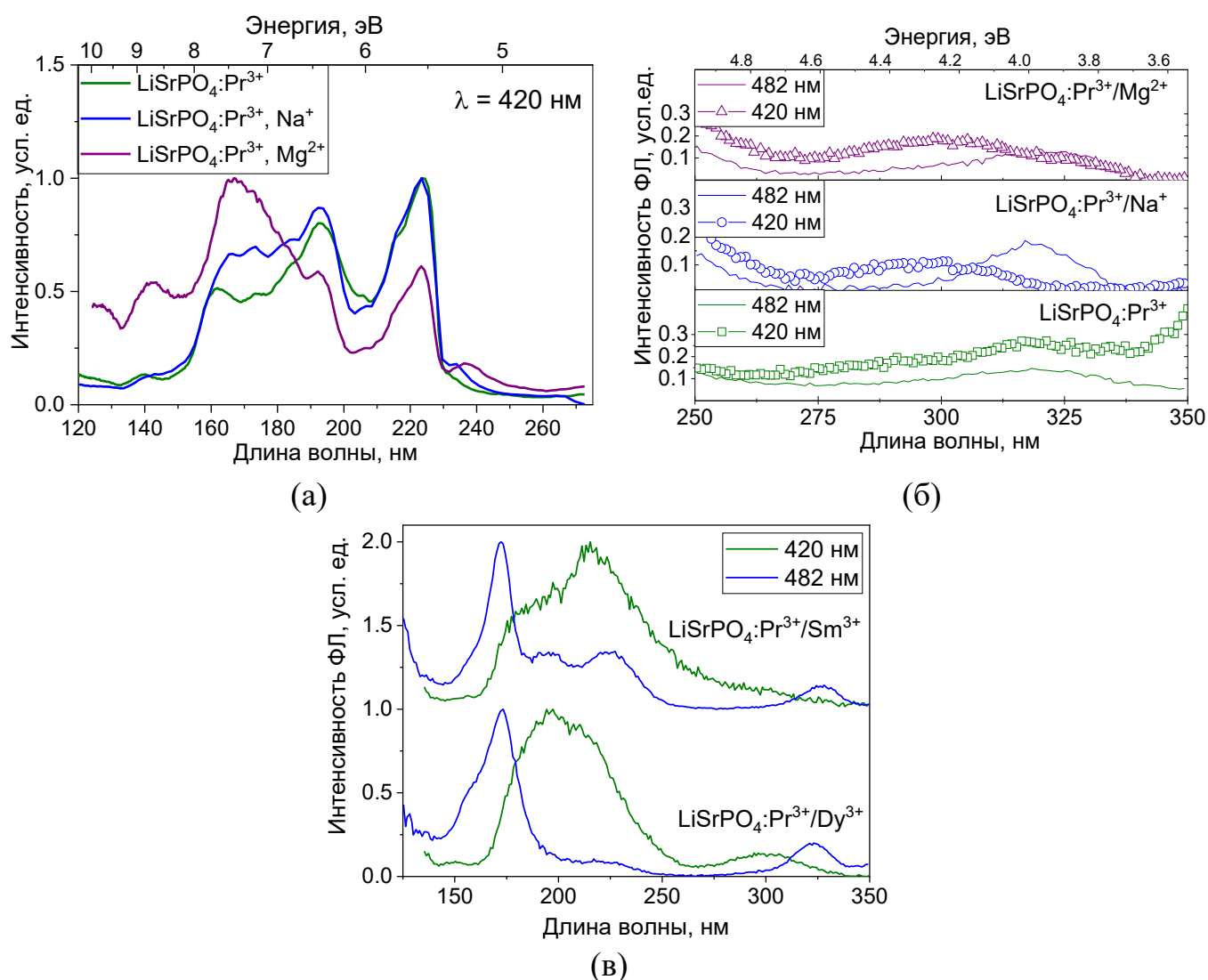


Рисунок 6.1 – (а, б) СВЛ $\text{LiSrPO}_4:\text{Pr}^{3+}$ (+ Na^+ , Mg^{2+}); (в) СВЛ $\text{LiSrPO}_4:\text{Pr}^{3+}/\text{Dy}^{3+}$, (Sm^{3+}) на длине волны $\lambda = 420$ нм, $T = 5$ К

Первое, на что стоит обратить внимание – это наличие в СВЛ (а, в) выраженных максимумов в областях 190 и 225 нм, которые показывают

возможность возбуждения люминесценции этого рода путём прямого возбуждения ионов Pr^{3+} . Это может говорить как о наличии в исследуемой области переходов $4f^1 5d^1 \rightarrow 4f$, так и о переносе энергии от Pr^{3+} – дефекту. Также явно видна возможность возбуждения этого излучения переносом энергии от матрицы LiSrPO_4 (область энергий от 7,5 эВ и выше). Но более важным фактом является наличие полосы в СВЛ в области 4 эВ (300 нм) – см. рисунок 6.1 (б, в) – и, более того, наличие полосы в этой области в СВЛ, измеренных на длине волны излучения 482 нм (${}^3P_0 \rightarrow {}^3H_4$ переход Pr^{3+}). Так как сам ион Pr^{3+} не имеет энергетических уровней выше ~ 3 эВ (до 5 эВ, где начинается полоса $5d$), это свидетельствует о переносе энергии с дефекта иону Pr^{3+} . То же относится и к ионам Dy^{3+} . Для удобства здесь и далее эта область энергии будет называться внутрицентровым возбуждением дефекта.

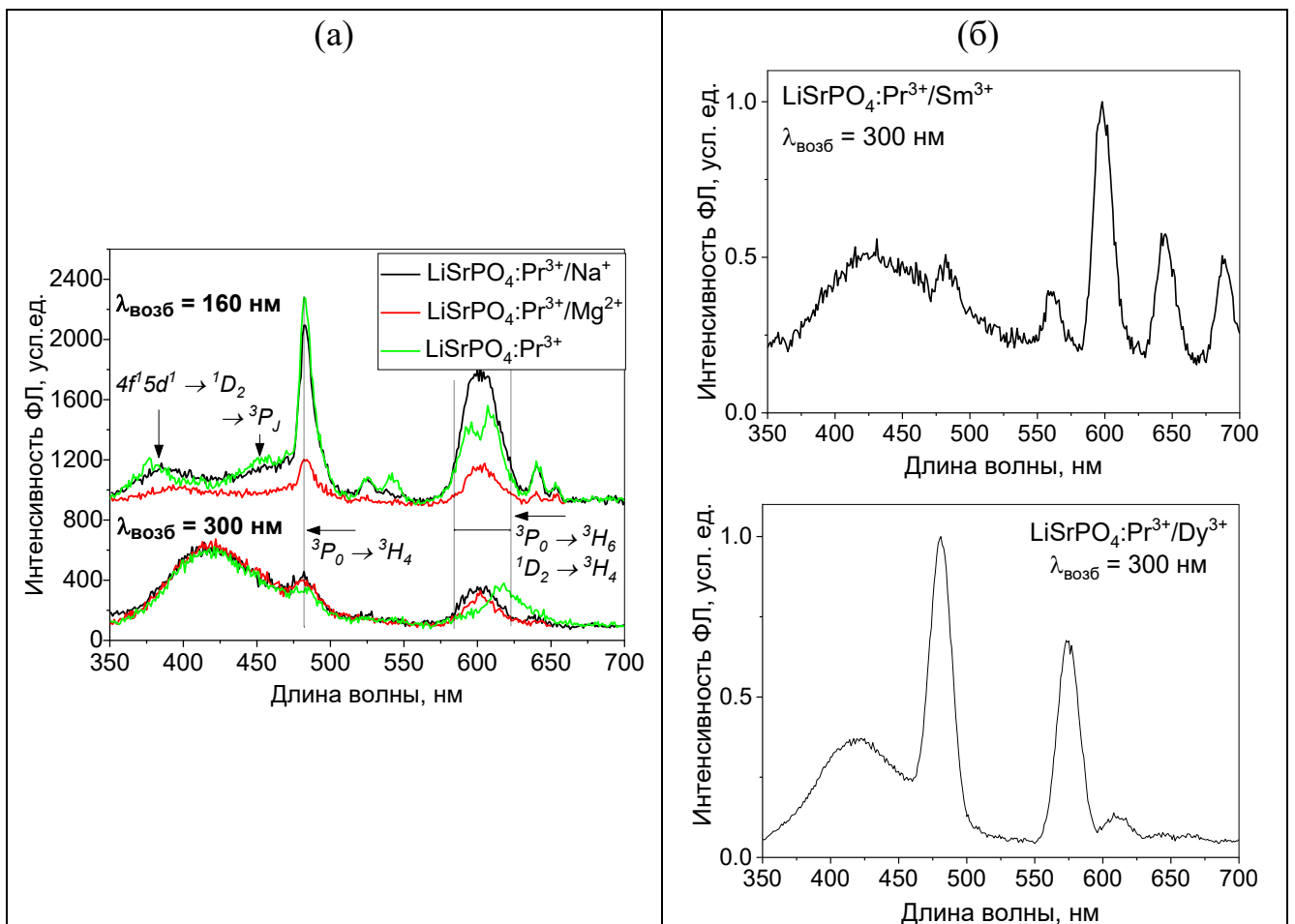


Рисунок 6.2 – Спектры ФЛ: (а) $\text{LiSrPO}_4:\text{Pr}^{3+}$ (+ Na^+ , Mg^{2+}) и (б) $\text{LiSrPO}_4:\text{Pr}^{3+}/\text{Dy}^{3+}$ (Sm^{3+}) при возбуждении $\lambda = 300 \text{ нм}$, $T = 295 \text{ К}$ (а), 5 К (б)

Спектры ФЛ, измеренные при внутрицентровом возбуждения дефекта, могут быть наглядной демонстрацией переноса энергии между дефектом и примесными ионами. Такие спектры для всех объектов на основе $\text{LiSrPO}_4:\text{Pr}^{3+}$ представлены на рисунке 6.2. Для наглядности на одном из графиков показаны спектры ФЛ при возбуждении $\lambda = 160$ нм. Действительно, несмотря на невозможность возбуждения люминесценции ионов Pr^{3+} , Dy^{3+} и Sm^{3+} энергией фотонов 4 эВ напрямую, в спектрах видны линии свойственных им переходов. Это подтверждает протекание процесса переноса энергии от дефекта – примесным ионам, однако, для описания схемы этого процесса данных пока недостаточно.

В спектрах люминесценции объектов на основе LiSrPO_4 , измеренных при низких температурах, была видна и другая полоса, которую нельзя было связать с эмиссией собственно иона Pr^{3+} . Для этого излучения также был измерен спектр возбуждения люминесценции, который показан на рисунке 6.3 (б) вместе с набором СВЛ $\text{LiSrPO}_4:\text{Pr}^{3+}$ (а), измеренных для переходов иона Pr^{3+} (для наглядности). СВЛ дефекта не имеет максимумов в области энергий ниже 5 эВ, что отличает этот дефект от описанного выше. В $\text{LiSrPO}_4:\text{Pr}^{3+}$ без дополнительных примесей его возбуждение возможно только в области поглощения матрицы – начиная от полосы поглощения комплексов $[\text{PO}_4]^{3-}$ и далее в области края фундаментального поглощения и межзонных переходов, что рождает предположение о происхождении этой полосы не от дефекта, а от свечения АЛЭ. Однако, когда в объект добавляются дополнительные примеси, в СВЛ появляются слабые полосы и в области прозрачности кристалла, а именно в полосе $4f^1 5d^1$ конфигурации, причём максимумы этих полос испытывают красный сдвиг относительно максимумов СВЛ переходов Pr^{3+} . Такое поведение – как появление этих полос, так и их сдвиг – объяснить затруднительно. Тем не менее, имеется достаточно информации для следующих выводов. Во-первых, рассматриваемая полоса в спектрах ФЛ объекта является проявлением дефекта иной природы, нежели того, что был рассмотрен ранее. Во-вторых, она маловероятно является проявлением эмиссии АЛЭ ввиду наличия максимумов в СВЛ в области прозрачности кристалла. В любом случае, обсуждать гипотезу об АЛЭ корректно лишь при

исследовании чистого *монокристалла*. Поэтому на данном этапе в настоящей работе полоса в спектрах ФЛ $\text{LiSrPO}_4:\text{Pr}^{3+}$ (и с дополнительными примесями) в области 300 нм, проявляющаяся при низких температурах, будет считаться проявлением особого рода дефектов, уникальных для этой матрицы.

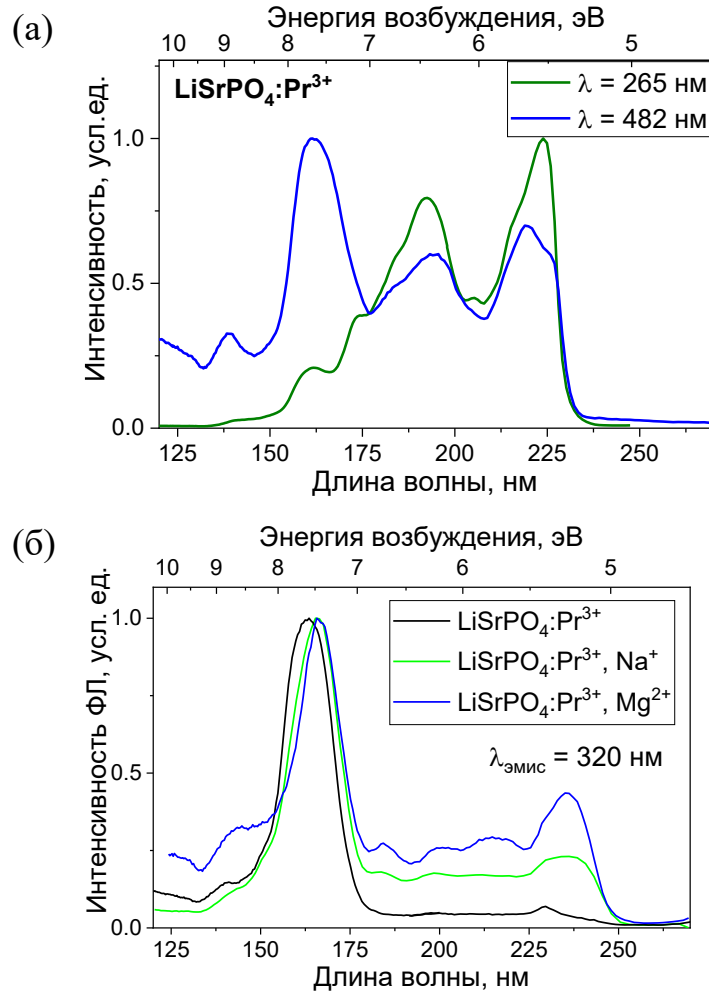


Рисунок 6.3 – (а) СВЛ $\text{LiSrPO}_4:\text{Pr}^{3+}$ для переходов Pr^{3+} ; (б) СВЛ $\text{LiSrPO}_4:\text{Pr}^{3+}$ (+ Na^+ , Mg^{2+}) для эмиссии дефекта (320 нм), $T = 5 \text{ K}$

В спектрах $\text{SrLu}(\text{PO}_4)_7:\text{Pr}^{3+}$ излучение дефектов проявляется даже ярче, чем в $\text{LiSrPO}_4:\text{Pr}^{3+}$ (+ со-допанты), причём в них можно выделить две полосы с центрами в ~ 400 и 500 нм. Рисунок 6.4 (а) показывает спектры возбуждения люминесценции дефектов и $4f \rightarrow 4f$ эмиссии Pr^{3+} . Здесь, как и в $\text{LiSrPO}_4:\text{Pr}^{3+}$, эмиссия дефекта может быть возбуждена путём переноса энергии с ионов Pr^{3+} (5-6 эВ), и наоборот – $4f \rightarrow 4f$ переходы Pr^{3+} эффективно возбуждаются путём переноса энергии с дефекта (< 5 эВ). Это подтверждают и спектры ФЛ объекта, записанные при возбуждении на длине волны $\lambda = 270$ нм (излучательные переходы Pr^{3+} отмечены).

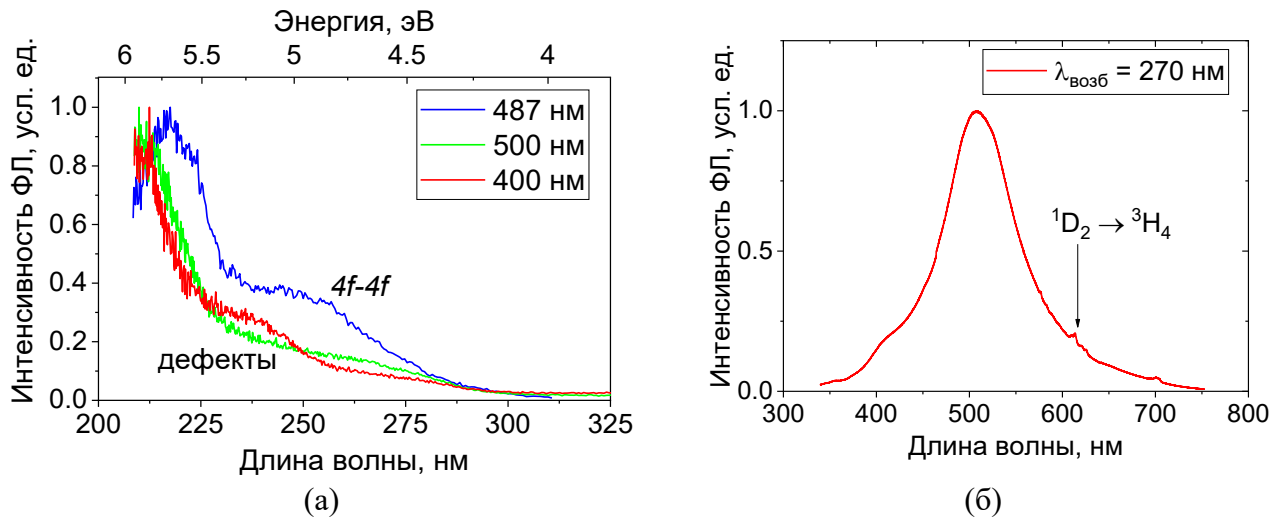


Рисунок 6.4 – (а) СВЛ и (б) спектр ФЛ $\text{SrLu}(\text{PO}_4)_7:\text{Pr}^{3+}$ при возбуждении $\lambda = 270$ нм; $T = 295$ К

Описанные выше явления обнаруживаются и в $\text{Sr}_9\text{Sc}(\text{PO}_4)_7:\text{Pr}^{3+}$, спектры ФЛ и возбуждения люминесценции которого, измеренные как для дефектов (470 нм, 580 нм), так и для Pr^{3+} ($5d \rightarrow 4f$, 270 нм), показаны на рисунке 6.5. А именно – наличие каналов переноса энергии между примесным ионом и дефектом (дефектами). Проследить перенос энергии от дефекта – иону Pr^{3+} в спектрах ФЛ (рисунок 6.5 (б)), однако, нельзя, так как разрешение использованной экспериментальной установки не позволяет разделить полосы излучения дефекта и узкие линии $4f \rightarrow 4f$ переходов Pr^{3+} .

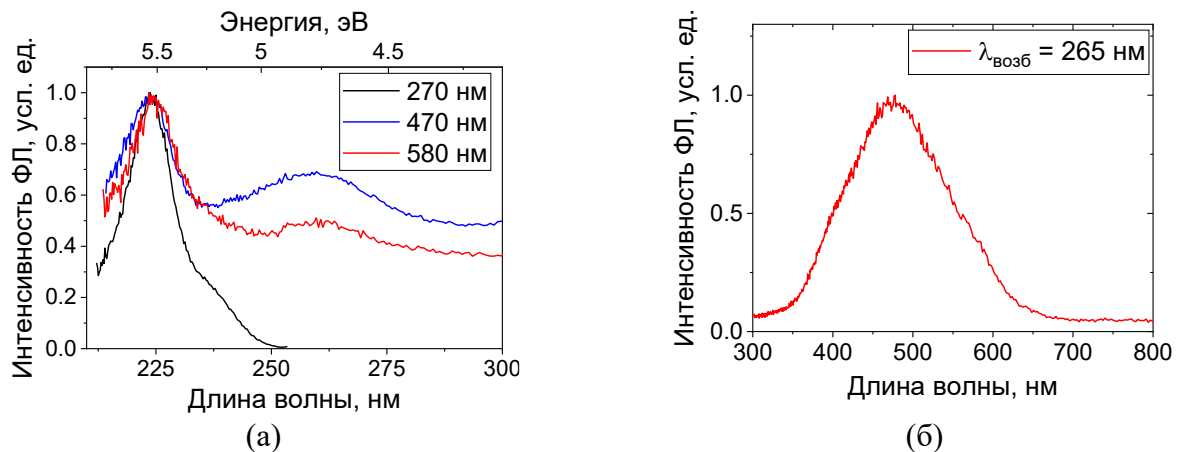


Рисунок 6.5 – (а) СВЛ и (б) спектр ФЛ $\text{Sr}_9\text{Sc}(\text{PO}_4)_7:\text{Pr}^{3+}$ при возбуждении $\lambda = 265$ нм, $T = 295$ К

Наконец, в последнем образце из ряда исследованных в данной работе фосфатов – $\text{KLuP}_2\text{O}_7:\text{Pr}^{3+}$ – излучение дефектов также может быть замечено в

спектрах люминесценции при определённых энергиях возбуждения. Хотя при высоких энергиях возбуждения (рентгеновские лучи, катодные лучи) полосы эмиссии дефектов практически неразличимы в спектрах, при селективном фотовозбуждении их интенсивность выше – как при внутрицентровом возбуждении Pr^{3+} (см. рисунок 3.15 (б)), так и при внутрицентровом возбуждении собственно дефекта (рисунок 6.6). При этом нет данных о переносе энергии от дефекта примесным ионам, так как линии внутриконтинуальных излучательных переходов Pr^{3+} не разрешаются, и СВЛ для них изучены не были. С другой стороны, как подчёркнуто выше, спектры ИКЛ и РЛ $\text{KLuP}_2\text{O}_7:\text{Pr}^{3+}$ показывают, что перенос энергии от матрицы дефектам по сравнению с переносом энергии от матрицы примесным ионам малоэффективен. Это отличает KLuP_2O_7 , являющийся двойным фосфатом, от других рассмотренных фосфатов, что может быть связано с его отличной структурой, в которой ионы фосфора могут формировать радикалы вида $[\text{PO}]^{2-}$, $[\text{P}_2\text{O}_7]^{3-}$, $[\text{PO}_2]^{2-}$, $[\text{PO}_3]^{2-}$ и $[\text{PO}_4]^{2-}$ в отличие от $[\text{PO}_4]^{3-}$ в других объектах.

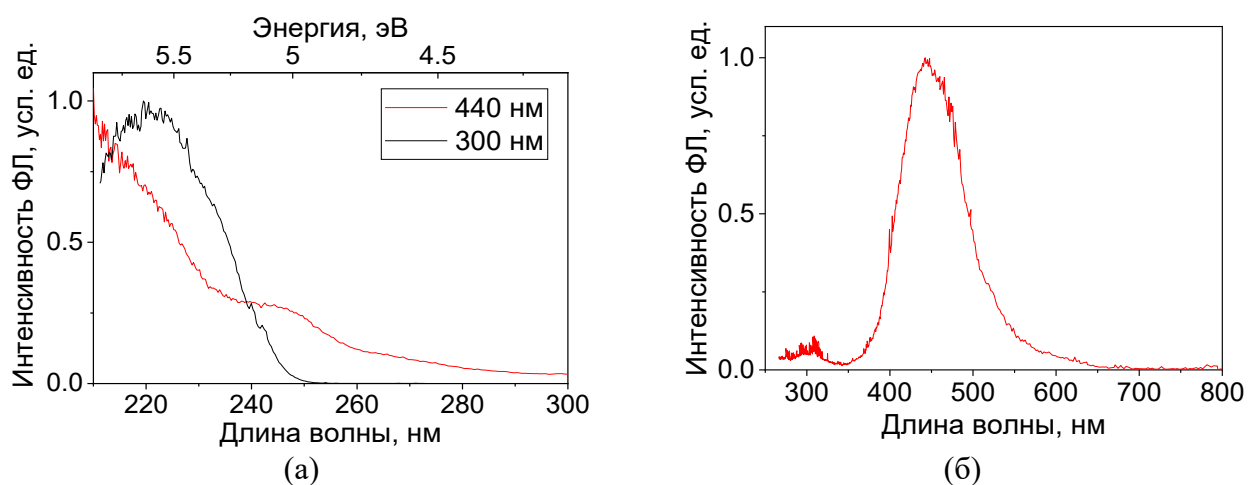


Рисунок 6.6 – (а) СВЛ $\text{KLuP}_2\text{O}_7:\text{Pr}^{3+}$ для полос излучения $\lambda = 300$ нм ($5d \rightarrow 4f$ переходы), 440 нм (дефект); (б) Спектры ФЛ $\text{KLuP}_2\text{O}_7:\text{Pr}^{3+}$ при возбуждении $\lambda = 250$ нм; $T = 295$ К

Таким образом, все изученные в данной работе фосфаты проявляют свечение в области 300-500 нм, связанное с дефектами кристаллической структуры, при этом наблюдается перенос энергии от дефектов примесным ионам и наоборот. Продолжение исследований дефектов кристаллических структур фосфатов,

разумеется, требует изучения люминесцентно-оптических свойств номинально чистых кристаллов.

Для одного из рассмотренных в данной работе материалов – $\text{Sr}_9\text{Lu}(\text{PO}_4)_7$ – были измерены спектры люминесценции при возбуждении рентгеновскими лучами (см. рисунок 6.7). Как и ожидалось, в спектре люминесценции материала видны две полосы с центрами в ~ 350 нм и ~ 500 нм; такие полосы наблюдались и в спектрах люминесценции материала с примесями. Любопытно, что при низкой температуре в спектре можно выделить не менее четырёх максимумов.

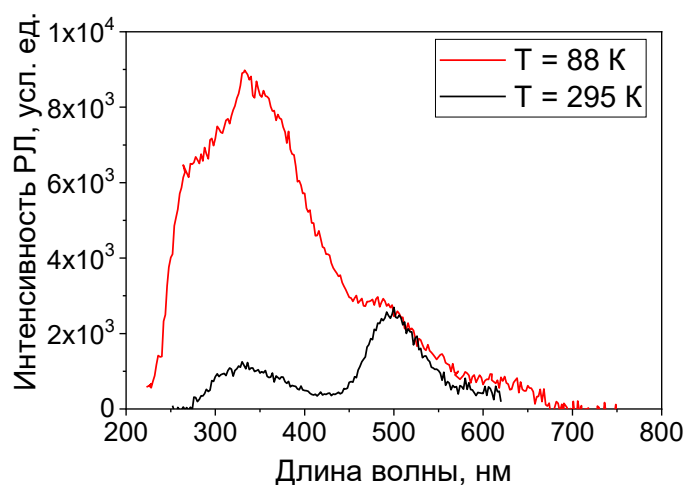


Рисунок 6.7 – Спектры рентгенолюминесценции номинально чистого $\text{Sr}_9\text{Lu}(\text{PO}_4)_7$, измеренные при температурах 88 и 295 К

Основной вывод, который можно сделать из этих данных – это отсутствие связи дефектов, которые проявляются в виде такого свечения, с введением примесей. Потенциально люминесценция в этой области спектра может быть связана с проявлением АЛЭ. Имеются литературные данные о люминесценции АЛЭ в некоторых фосфатах: например, в YPO_4 эмиссия АЛЭ в спектре ФЛ находится в области $\sim 23800 \text{ см}^{-1}$ (~ 450 нм) [101], в $\text{LiY}(\text{PO}_4)_3$ в области $\sim 22600 \text{ см}^{-1}$ (~ 470 нм) [102], в AlPO_4 полоса эмиссии АЛЭ имеет максимум при 2.95 эВ (420 нм) [103]. Однако, для интерпретации полосы 350 нм как эмиссии АЛЭ в $\text{Sr}_9\text{Lu}(\text{PO}_4)_7$, требуется измерение спектров возбуждения ФЛ вплоть до области края фундаментального поглощения и межзонных переходов в вакуумной ультрафиолетовой области. Таким образом, имеющихся экспериментальных и литературных данных недостаточно, чтобы сделать вывод о связи полосы в области

350 нм с эмиссией АЛЭ в матрице $\text{Sr}_9\text{Lu}(\text{PO}_4)_7$. Кроме того, наличие в спектрах возбуждения люминесценции на этой (и других) длине волны полос в области прозрачности кристалла (например, в спектрах, измеренных для $\text{Sr}_9\text{Lu}(\text{PO}_4)_7:\text{Pr}^{3+}$, см. рисунок 6.4) ставит эту гипотезу под сомнение.

6.2 Термостимулированная люминесценция

Для получения общей информации об энергетической структуре дефектов в материале традиционно используется метод термостимулированной люминесценции (ТСЛ). При этом важно понимать, что обнаруженные с помощью этого метода ловушки – центры захвата носителей заряда могут быть не связаны с теми, которые проявляются в спектрах фото- (катодо-, рентгено- и др.) люминесценции этих материалов. В то же время, дефекты, о существовании которых свидетельствуют пики кривых ТСЛ, могут быть ответственны за замедленные процессы рекомбинации носителей заряда.

На рисунке 6.8 показаны кривые термовысвечивания $\text{KLuP}_2\text{O}_7:\text{Pr}^{3+}$ (а), $\text{LiSrPO}_4:\text{Pr}^{3+}$ (б), $\text{Sr}_9\text{Lu}(\text{PO}_4)_7:\text{Pr}^{3+}$ (в), $\text{Sr}_9\text{Sc}(\text{PO}_4)_7:\text{Pr}^{3+}$ (г), записанные на длинах волн в области $5d \rightarrow 4f$ эмиссии ионов Pr^{3+} . На каждом из графиков также показаны зависимости выхода люминесценции на указанной длине волны от температуры. Главная информация, которую даёт изучение кривых термовысвечивания образцов – это свидетельство наличия дефектов в их структуре и их интенсивное взаимодействие с ионами Pr^{3+} . Для всех объектов были рассчитаны параметры центров захвата по методике, описанной в работе [104], в частности – энергия активации (см. таблицу 3), с использованием кинетики общего порядка. Частотный фактор – другая важная характеристика центра захвата – не рассчитывался ни для одного из образцов, так как все пики описываются кинетикой второго порядка (что говорит о высокой вероятности повторного захвата носителей заряда на ловушки).

Интересно, что в случае $\text{KLuP}_2\text{O}_7:\text{Pr}^{3+}$ обнаруживается соответствие максимумов кривой термовысвечивания и зависимости выхода РЛ от температуры (350 и 400 К). Это наблюдение указывает на эффективное запасание света и рекомбинацию носителей заряда на ионах Pr^{3+} . То же можно заметить и для $\text{Sr}_9\text{Lu}(\text{PO}_4)_7:\text{Pr}^{3+}$, это уже было отмечено в п. 3.2.4. В целом, прослеживается

закономерность в расположении максимумов кривой термовысвечивания во всех образцах и близость рассчитанных энергий активации.

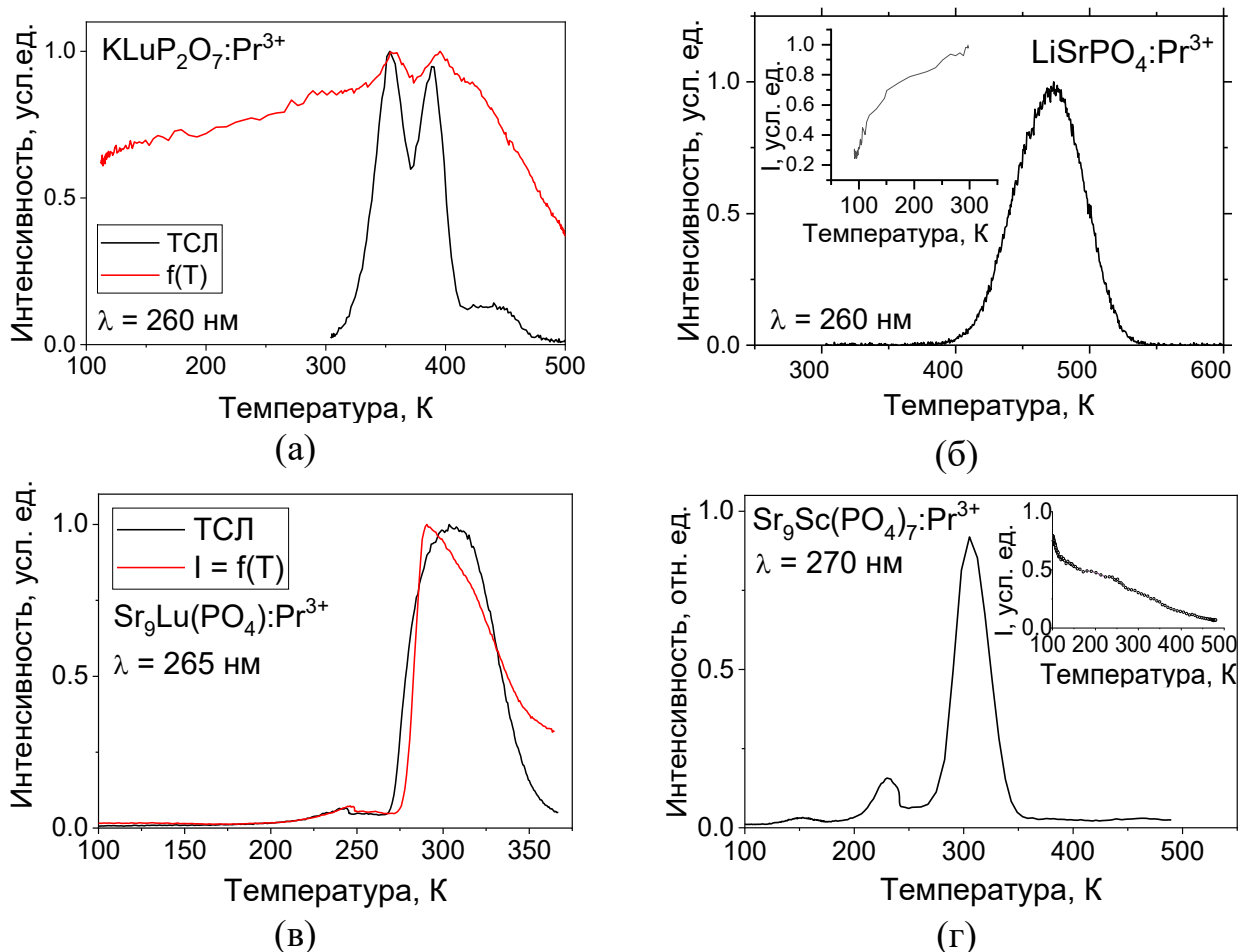


Рисунок 6.8 – Кривые термовысвечивания $\text{KLuP}_2\text{O}_7:\text{Pr}^{3+}$ (а), $\text{LiSrPO}_4:\text{Pr}^{3+}$ (б), $\text{Sr}_9\text{Lu}(\text{PO}_4)_7:\text{Pr}^{3+}$ (в), $\text{Sr}_9\text{Sc}(\text{PO}_4)_7:\text{Pr}^{3+}$ (г). На вставках изображены зависимости выхода люминесценции на указанной длине волны от температуры

Таблица 3 – Параметры центров захвата носителей заряда исследуемых объектов

Объект	Энергия активации, эВ	Температура пика, К
KLuP_2O_7	0,99; 1,29	353; 390
LiSrPO_4	0,83	470
$\text{Sr}_9\text{Lu}(\text{PO}_4)_7$	0,8	305
$\text{Sr}_9\text{Sc}(\text{PO}_4)_7$	0,74	305

Из ряда изученных объектов выделяется $\text{LiSrPO}_4:\text{Pr}^{3+}$, кривая ТСЛ которого описывается одним пиком в области относительно высоких температур. В литературе, однако, имеются данные о ТСЛ $\text{LiSrPO}_4:\text{Pr}^{3+}$ при записи сигнала на в

области ${}^3P_0 \rightarrow {}^3H_4$ переходов (около 480 нм), см. рисунок 6.9. Эта кривая содержит несколько максимумов, в том числе в области 300-350 К – такой пик имеется в кривых термовысвечивания для всех остальных исследованных фосфатов.

Таким образом, с помощью метода термостимулированной люминесценции было показано наличие дефектов кристаллической структуры во всех рассмотренных фосфатах, которые создают конкурирующие каналы захвата носителей заряда. Хотя эти дефекты могут быть и не связаны с теми, которые проявляются в спектрах люминесценции, их влияние на процессы релаксации возбуждений Pr^{3+} может быть причиной появления замедленных «хвостов» в кинетиках затухания люминесценции.

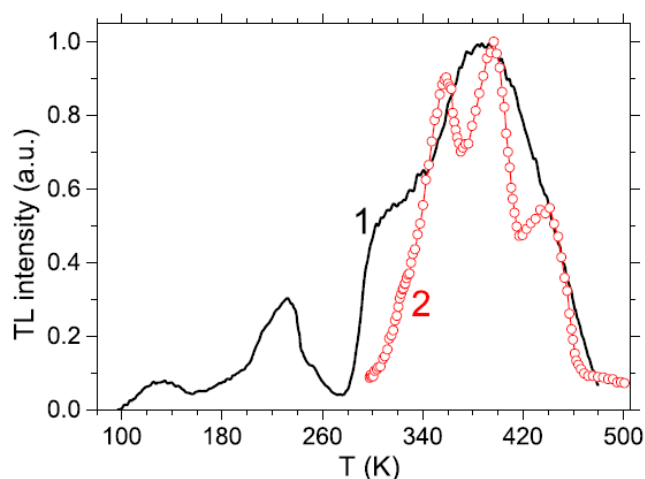


Рисунок 6.9 – Кривая термовысвечивания $\text{LiSrPO}_4:\text{Pr}^{3+}$, записанная для излучения в области ${}^3P_0 \rightarrow {}^3H_4$ переходов [75]

6.3 Проявления дефектов в спектрах люминесценции других фосфатов

Описание дефектов кристаллической структуры фосфатов, которые проявлялись бы в спектрах люминесценции таким образом, как продемонстрировано в предыдущих параграфах, в литературе встречается относительно нечасто. В данном параграфе приводятся ссылки на некоторые известные работы, в которых были продемонстрированы спектры люминесценции фосфатов с присутствием в них полос, связанных с дефектами кристаллической структуры.

В первой главе данной работы уже были показаны спектры люминесценции некоторых фосфатов, легированных ионами Pr^{3+} в которых проявлялись дефекты

кристаллической структуры – это $\text{Ca}_9\text{Lu}(\text{PO}_4)_7$ (рисунок 1.8), где центр полосы дефектного излучения приходился на 330 нм [68], $\text{Sr}_3\text{La}(\text{PO}_4)_3$ (рисунок 1.9, центр полосы 360 нм) и $\text{Ba}_3\text{Lu}(\text{PO}_4)_3$ (рисунок 1.10, центр полосы 360 нм) [58]. Полоса излучения дефекта была обнаружена и в спектрах $\text{K}_3\text{Y}(\text{PO}_4)_2$ (с центром в ~ 390 нм) [105] и $\text{K}_3\text{Lu}(\text{PO}_4)_2$ (420 нм) [92]. В последнем также был отмечен перенос энергии между Pr^{3+} и дефектами.

Кроме того, имеются литературные данные об эмиссии дефектов (или собственном свечении матрицы) в чистых (нелегированных) фосфатах, либо легированных отличными от Pr^{3+} ионами. Так, в спектрах люминесценции $30\text{SrO}-30\text{MgO}-40\text{P}_2\text{O}_5:\text{Dy}^{3+}$ была обнаружена широкая полоса, связанная с дефектом с центром около 350 нм [106]. В спектрах люминесценции BiPO_4 полоса с центром около 350 нм была связана с дефектом [107]. В работе [108] был показан спектр люминесценции $\text{K}_2\text{Th}(\text{PO}_4)_2$, представленный широкой полосой с максимумом около 500 нм, которую авторы связали с дефектами типа кислородных вакансий. Родственный с LiSrPO_4 , который изучался в данной работе, фосфат LiMgPO_4 также проявляет излучение, которое описывается двумя полосами с центрами около 350 и 610 нм [109] или 350, 500 и 630 нм [110]; это излучение также было приписано дефектам, которые были подробно анализированы в последующих публикациях.

При этом были найдены лишь несколько работ, посвящённых углубленному изучению дефектов в матрицах фосфатов, они будут обсуждаться далее в п. 6.4.

6.4 О природе дефектов в матрицах фосфатов

Рассуждения о природе дефектов, проявления которых видны в спектрах люминесценции всех рассмотренных в данной работе фосфатов, остаются гипотетическими без подкрепления их экспериментальными исследованиями, в частности, методом ЭПР или моделирования с помощью первопринципных расчётов для каждого отдельного объекта.

Наиболее распространённым типом дефектов в матрицах сложных оксидов (к которым относятся и фосфаты) являются кислородные вакансии, а также F-центры (электрон, захваченный на кислородной вакансии) и F^+ -центры (и их агрегаты), которые могут быть частью более сложных структурных дефектов.

Структура и дефекты LiMgPO_4 – фосфата, родственного изученному в данной работе LiSrPO_4 , были подробно изучены в ряде работ [111–114]. Это один из лишь немногих фосфатов, для которого опубликованы настолько подробные данные о дефектах. На его примере можно сделать более конкретные предположения о природе дефектов в матрицах рассмотренных в данной работе фосфатов.

В работе [111] путём первопринципных расчётов и измерений спектров поглощения было показано наличие в LiMgPO_4 кислородных вакансий, которые создают чёткую полосу поглощения в области 4,4 эВ. В спектре поглощения LiSrPO_4 обнаруживается полоса в той же позиции (~4,45 эВ) [115], и в той же спектральной области наблюдалась полоса в спектрах возбуждения люминесценции дефекта в LiSrPO_4 в настоящей работе.

P. Modak et. al. с помощью расчётов с использованием гибридного функционала плотности PBE0 показали, что в LiMgPO_4 среди возможных типов дефектов наиболее вероятно и энергетически выгодно создание вакансий лития и кислорода [112]. Так как в структуре LiMgPO_4 возможны три неэквивалентных позиции атомов кислорода, образуемые на их месте вакансии также представляют собой три разных вида. Согласно модели, полосы в спектре ФЛ LiMgPO_4 в области 3,1-3,3 эВ соответствуют переходу электрона из зоны проводимости на положительно заряженные кислородные вакансии (вакансия, захватившая дырку). Такие же полосы наблюдались в спектрах ФЛ всех объектов на основе LiSrPO_4 в данной работе (см. п. 3.1, главы 4 и 5).

Спектры ЭПР LiMgPO_4 , облученного гамма-активным изотопом ^{60}Co , изучались Menon et. al [114]. В спектрах были идентифицированы радикал $[\text{PO}_2]^{2-}$, F^+ центр и так называемый V-центр (ион O^- в близости к вакансии Li или Mg) также была обнаружена корреляция первых двух с пиками кривой термовысвечивания.

Kalinkin et. al [116] изучали также спектры ЭПР LiMgPO_4 , легированного ионами Na^+ . Результаты эксперимента показали, что введение ионов Na^+ значительно увеличивает концентрацию дефектов в материале и сдвигает край спектра поглощения, связанного с дефектами, в область более низких энергий. В

той же работе посредством первопринципных расчётов было показано, что наиболее вероятным типом дефектов в матрице LiMgPO_4 являются F^{2+} -центры на позиции ОЗ.

Таким образом, для изученных в данной работе объектов на основе матрицы LiSrPO_4 на примере литературных данных о дефектах в LiMgPO_4 можно сделать твёрдое предположение о природе содержащихся и проявляющихся в них дефектов. Не менее важный факт – это свидетельство влияния легирования матрицы LiMgPO_4 – очень близкой по структуре к LiSrPO_4 – ионами Na^+ на её дефектную структуру. Это ставит под сомнение целесообразность дальнейших исследований $\text{LiSrPO}_4:\text{Pr}^{3+}/\text{Na}^+$ как перспективного сцинтилляционного материала.

Это же предположение о радикалах $[\text{PO}_2]^{2-}$ и F-центрах (F^+ , F^{2+}) как дефектах можно с осторожностью распространить и на другие изученные или упомянутые в данной работе фосфаты. Разумеется, такая гипотеза требует индивидуального подтверждения экспериментальными и теоретическими методами. Расширенные обзорные исследования, обобщающие данные о дефектах в структурах различных фосфатах, могут помочь в дальнейшем изучении и разработке новых люминесцентных материалов на их основе, особенно – потенциальных сцинтилляторов. Логичным продолжением этих исследований является поиск способов уменьшения или устранения проявления дефектов в спектрах люминесценции фосфатов, в том числе связанных с процессами переноса энергии.

6.5 Влияние ионизирующего излучения на дефекты

С. Киселёв и соавторы изучили влияние облучения электронным пучком на спектроскопические свойства KLuP_2O_7 , $\text{Sr}_9\text{Sc}(\text{PO}_4)_7$, $\text{K}_3\text{Lu}(\text{PO}_4)_2$, легированные ионами Pr^{3+} [117]. Они обнаружили, что ионизирующее излучение по-разному влияет как на люминесценцию примесного иона, так и люминесценцию дефектов.

Так, в $\text{KLuP}_2\text{O}_7:\text{Pr}^{3+}$ после облучения пики в полосе $5d \rightarrow 4f$ излучательных переходов сначала сравниваются по интенсивности, а при повторном облучении сливаются в одну полосу. Полоса излучения дефектов в то же время разделяется на два максимума (425 и 540 нм), возрастает по интенсивности после первого облучения, а после второго облучения ослабляется.

В $\text{Sr}_9\text{Sc}(\text{PO}_4)_7:\text{Pr}^{3+}$ с ростом поглощённой дозы значительно усиливается интенсивность свечения дефектов (455 и 570 нм), причём эффект выражен сильнее для полосы более высокой энергии.

Облучение электронами $\text{K}_3\text{Lu}(\text{PO}_4)_2:\text{Pr}^{3+}$ вызывает противоположный эффект: с ростом поглощённой дозы свечение дефектов подавляется, а отдельные максимумы соответствующей полосы сравниваются по интенсивности. Другими словами, в отличие от двух других изученных объектов, ионизирующее излучение «подавляет» влияние дефектов на люминесцентные характеристики $\text{K}_3\text{Lu}(\text{PO}_4)_2:\text{Pr}^{3+}$.

Таким образом, авторами сделано два вывода. Во-первых, перечисленные фосфаты, активированные ионами Pr^{3+} показали радиационную стойкость с точки зрения оптических свойств. Во-вторых, продемонстрировано, что для $\text{K}_3\text{Lu}(\text{PO}_4)_2:\text{Pr}^{3+}$ возможно *улучшение* люминесцентных свойств в смысле эмиссии собственно ионов активатора под воздействием ионизирующего излучения, что делает его привлекательным для использования в сцинтилляторах.

Это направление исследований видится перспективным и авторами планируется их продолжение с увеличением поглощённой дозы и использованием других видов облучения.

6.6 Выводы по главе 6

1. С помощью экспериментальных методов с применением селективного фотовозбуждения продемонстрировано проявление люминесценции, связанной с дефектами кристаллической структуры, в фосфатах KLuP_2O_7 , $\text{Sr}_9\text{Lu}(\text{PO}_4)_7$, $\text{Sr}_9\text{Sc}(\text{PO}_4)_7$, LiSrPO_4 , легированных ионами Pr^{3+} и со-допантами. Для части объектов показано протекание процессов переноса энергии между дефектами и ионами Pr^{3+} .

2. С помощью методов термостимулированной люминесценции продемонстрировано наличие центров захвата носителей заряда в исследованных объектах, рассчитанные параметры которых находятся в близком соответствии друг с другом.

3. Анализ литературных данных показал, что схожее проявление люминесценции дефектов наблюдается и в других фосфатах, легированных РЗИ, например $\text{Ca}_9\text{Lu}(\text{PO}_4)_7:\text{Pr}^{3+}$, $\text{Sr}_3\text{La}(\text{PO}_4)_3:\text{Pr}^{3+}$, $\text{K}_3\text{Lu}(\text{PO}_4)_2:\text{Pr}^{3+}$ и других, а также в матрицах BiPO_4 , LiMgPO_4 , $\text{K}_2\text{Th}(\text{PO}_4)_2$ и других.

4. Наиболее вероятным типом дефектов в матрицах фосфатов являются радикалы $[\text{PO}_2]^{2-}$, а также связанные с ними F- (F^+ , F^{2+}) центры.

5. Ионизирующее излучение способно модифицировать дефекты как усиливая их свечение, так и подавляя его. Его воздействие проявляется по-разному в разных матрицах.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основные результаты и выводы диссертационной работы состоят в следующем:

1. С использованием различных источников возбуждения выполнено исследование спектрально-люминесцентных свойств LiSrPO_4 , KLuP_2O_7 , $\text{Sr}_9\text{Sc}(\text{PO}_4)_7$, $\text{Sr}_9\text{Lu}(\text{PO}_4)_7$, легированных редкоземельными ионами. Продемонстрировано, что в данных матрицах поддерживаются условия для видимой эмиссии ионов Pr^{3+} в области быстрых межконфигурационных переходов (200-300 нм) с доминирующими постоянными затухания порядка 17-20 нс. Показано наличие замедленных процессов рекомбинации носителей заряда, проявляющееся в медленных (~ 100 нс) компонентах кинетики затухания $5d \rightarrow 4f$ люминесценции, выраженность (интенсивность) которых меняется от матрицы к матрице.

2. Эффективность переноса энергии от матриц фосфатов к примесным ионам выражена в разной степени для разных объектов. В случае двойного легирования редкоземельными ионами возможен перенос энергии между ними (Pr^{3+} - Sm^{3+}).

3. Дефекты кристаллической структуры фосфатов проявляются в широких полосах свечения в спектрах люминесценции в областях 300-400 нм и/или 350-500 нм и/или 500-600 нм. Между дефектами и примесными ионами наблюдается перенос энергии в обоих направлениях.

4. Легирование $\text{LiSrPO}_4:\text{Pr}^{3+}$ ионами Na^+ или Mg^{2+} , выполненное с целью подавить влияние дефектов, создающихся для компенсации заряда, на процессы релаксации электронных возбуждений ионов Pr^{3+} , не дало заметного результата при их концентрации 1 мол. %.

5. Двойное легирование LiSrPO_4 ионами Pr^{3+} и Dy^{3+} или Sm^{3+} позволяет получить люминесценцию со спектральным составом, делающим эти материалы потенциальными люминофорами для использования в светодиодах тёплого белого света. Ионы Pr^{3+} усиливают красную люминесценцию Sm^{3+} благодаря переносу энергии между ними, а использование их в паре с ионами Dy^{3+} обогащает спектр

люминесценции материала свечением в красной области, что потенциально снижает цветовую температуру свечения.

6. С использованием метода термостимулированной люминесценции получено свидетельство о присутствии в матрицах фосфатов центров захвата носителей заряда, параметры которых в разных объектах находятся в близком соответствии. Электронные и дырочные ловушки могут быть ответственны за замедление процессов релаксации электронных возбуждений ионов Pr^{3+} , которые влекут за собой появление медленных компонент в кинетиках затухания люминесценции.

7. Дефекты в матрицах фосфатов, изученных как в настоящей работе, так и в исследованиях других авторов, проявляющие эмиссию в ультрафиолетовой и/или синей и/или зелёной областях спектра, с большой долей вероятности имеют общее происхождение и связаны с радикалами $[\text{PO}_2]^{2-}$ и центрами окраски. Природа дефекта, свечение которого обнаружено только в $\text{LiSrPO}_4:\text{Pr}^{3+}$ (и с со-допантами) в области 300 нм и исключительно при низкой температуре остаётся неясной и, вероятно, уникальна для этого материала.

8. Выявлен и обсуждён ранее не рассматриваемый в научной литературе *общий* недостаток некоторых матриц фосфатов (дефекты с собственной эмиссией), ограничивающий их применение в качестве сцинтилляционных материалов.

Перспективы дальнейшей разработки темы

В связи с тем, что одним из главных результатов работы является свидетельство влияния дефектов кристаллической структуры фосфатов на их люминесцентные свойства, перспективными видятся исследования, направленные на уточнение природы и энергетической структуры таких дефектов, а также на способы их подавления или устранения. Это подразумевает, в первую очередь, синтез чистых монокристаллов. Результатом таких исследований может быть обзорная работа, суммирующая и обобщающая полученные данные о фосфатах различных типов структур.

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает искреннюю благодарность и уважение научному руководителю Пустоварову Владимиру Алексеевичу за бесценную поддержку и наставничество в течение многих лет, коллективу Лаборатории физики ионных кристаллов Университета Тарту – за обмен опытом и сотрудничество в экспериментальных исследованиях и подготовке публикаций, а также коллективу Отдела физических проблем квантовой электроники НИИ Ядерной физики МГУ за плодотворные дискуссии и помощь в проведении экспериментальных исследований. Многие из этих людей стали моими образцами для подражания.

Автор благодарен за моральную поддержку и мотивацию с самых первых лет обучения физике матери, сестре, супругу, друзьям Александру М., Виктору В., Дмитрию Д. и другим.

ПУБЛИКАЦИИ АВТОРА ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Публикации в рецензируемых научных журналах, удовлетворяющих Положению о присуждении учёных степеней в МГУ имени М.В. Ломоносова:

- A1. **Трофимова Е.С.**, Пустоваров В.А., Зацепин А.Ф. *Дефекты и перенос энергии в $Sr_9Lu(PO_4)_7$, легированном ионами Pr^{3+}* // Оптика и спектроскопия. – 2022. – Т. 130. – № 10. – С. 1484-1490. **IF = 0,972 (РИНЦ)**
- A2. **Trofimova E.**, Omelkov S., Romet I., Kirm M., Pustovarov V., Piccinelli F. *Luminescence properties and energy transfer processes in $LiSrPO_4$ doped with Pr^{3+} and co-doped with Na^+ and Mg^{2+}* // Journal of Luminescence. – 2021. – Vol. 240. – Article 118455. **IF = 3,59 (Scopus)**
- A3. Pustovarov V.A., Ivanovskikh K.V., Kiselev S.A., **Trofimova E.S.**, Omelko S., Bettinelli M. *Testing performance of Pr^{3+} -doped $KLuP_2O_7$ upon UV-, synchrotron X-ray and cathode-ray excitation* // Optical Materials. – 2021. – Vol. 108. – Article 110234. **IF = 3,08 (Scopus)**
- A4. Zatsepin A.F., Kuznetsova Yu.A., **Trofimova E.S.**, Pustovarov V.A. *Excited states of modified oxygen-deficient centers and Si quantum dots in Gd-implanted silica glasses: Emission dynamics and lifetime distributions* // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2021. – Vol. 23. – P. 23184-23195. **IF = 3,676 (Scopus)**

Публикации в других рецензируемых научных изданиях:

- A5. **Trofimova E.S.**, Pustovarov V.A., Shi Q. *Fast 5d-4f luminescence in $Sr_9RE(PO_4)_7$ ($RE = Sc, Lu$) complex phosphates doped with Pr^{3+} ions* // AIP Conference Proceedings. – 2019. – Vol. 2174. – P. 020178. **IF = 0,402 (Scopus)**
- A6. **Trofimova E.**, Romet I., Pustovarov V., Kirm M., Omelkov S., Bettinelli M. *Energy Transfer in $LiSrPO_4$ Doped with Pr^{3+} and Co-Doped with Dy^{3+} , Sm^{3+}* // Proceedings – 2020 7th International Congress on Energy Fluxes and Radiation Effects, EFRE 2020. – 2020. – P. 886-891. **IF = N/A (Scopus)**

Публикации в сборниках трудов конференций и тезисы докладов:

- A7. **Трофимова Е.С.** *Время-разрешённая спектроскопия комплексных фосфатов, легированных редкоземельными ионами* // Всероссийская научная конференция

студентов-физиков и молодых ученых (ВНКСФ-26.2). Россия, Уфа, Ростов-на-Дону, 2022. С. 66.

- A8. **Трофимова Е.С.**, Пустоваров В.А., Ивановских К.В., Киселев С.А. *Время-разрешённая спектроскопия комплексных фосфатов, легированных редкоземельными ионами* // Научно-практическая конференция «Редкие металлы и материалы на их основе: технологии, свойства и применение» («РедМет-2021») («Сажинские чтения»). Россия, Москва, АО «Гиредмет», 2021. С. 87.
- A9. **Trofimova E.**, Pustovarov V., Omelkov S., Romet I., Kirm M. *Luminescence properties and energy transfer processes in $\text{LiSrPO}_4:\text{Pr}^{3+}$, Na^+ , Mg^{2+}* // 11th International Conference on Luminescent Detectors and Transformers of Ionizing Radiation. Bydgoszcz, Poland. 2021. P. 34.
- A10. **Trofimova E.S.**, Pustovarov V.A., Omelkov S.I., Romet I., Bettinelli M. *Energy Transfer in LiSrPO_4 Doped with Pr^{3+} and Co-Doped with Dy^{3+} , Sm^{3+}* // 7th International Congress on Energy Fluxes and Radiation Effects. Russia, Tomsk. 2021. P. 375.
- A11. **Trofimova E.S.**, Pustovarov V.A., Shi Q. *5d-4f luminescence in $\text{Sr}_9\text{Lu}(\text{PO}_4)_7$ doped with Pr^{3+} ions* // Физика. Технологии. Инновации. ФТИ-2019. Тезисы докладов VI научной конференции, посвященной 70-летию основания Физико-технологического института. Россия, Екатеринбург. 2019. С. 242.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lecoq P. Development of new scintillators for medical applications // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A. 2016. Vol. 809. P. 130–139.
2. Srivastava A.M. Aspects of Pr³⁺ luminescence in solids // J. Lumin. 2016. Vol. 169. P. 445–449.
3. Reisfeld R. Spectroscopy of Rare Earth Ions // Nanostructured and Advanced Materials for Applications in Sensor, Optoelectronic and Photovoltaic Technology. Dordrecht: Springer Netherlands, 2005. P. 77–100.
4. Dieke G.H., Crosswhite H.M. The Spectra of the Doubly and Triply Ionized Rare Earths // Appl. Opt. 1963. Vol. 2, № 7. P. 675.
5. Lucas J. et al. Rare Earths // Rare Earths: Science, Technology, Production and Use. Amsterdam: Elsevier, 2015. 370 p.
6. Knoll G.F. Radiation detection and measurement. Hoboken: John Wiley & Sons, Inc., 2000. 802 p.
7. Weber M.J. Inorganic scintillators: Today and tomorrow // J. Lumin. 2002. Vol. 100, № 1–4. P. 35–45.
8. Шендрик Р.Ю. Методы Экспериментальной Физики Конденсированного Состояния. Часть 3 - Введение В Физику Сцинтилляторов. Иркутск: изд-во Иркут. гос. ун-та, 2013. 110 с.
9. Yoshikawa A. et al. Challenge and study for developing of novel single crystalline optical materials using micro-pulling-down method // Opt. Mater. 2007. Vol. 30, № 1. P. 6–10.
10. Pejchal J. et al. Pr³⁺-doped complex oxide single crystal scintillators // J. Phys. D. Appl. Phys. 2009. Vol. 42, № 5. P. 055117.
11. Krämer K.W. et al. Development and characterization of highly efficient new cerium doped rare earth halide scintillator materials // J. Mater. Chem. 2006. Vol. 16, № 27. P. 2773–2780.
12. Moszyński M. et al. Timing properties of BGO scintillator // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. 1981. Vol. 188, № 2. P. 403–409.
13. Schotanus P. et al. Temperature dependence of BaF₂ scintillation light yield // Nucl.

- Instrum. Methods Phys. Res. A. 1985. Vol. 238, № 2–3. P. 564–565.
14. Ludziejewski T. et al. Advantages and limitations of LSO scintillator in nuclear physics experiments // IEEE Trans. Nucl. Sci. 1995. Vol. 42, № 4. P. 328–336.
 15. Chewpraditkul W. et al. Scintillation Properties of LuAG:Ce, YAG:Ce and LYSO:Ce Crystals for Gamma-Ray Detection // IEEE Trans. Nucl. Sci. 2009. Vol. 56, № 6. P. 3800–3805.
 16. Ogino H. et al. Scintillation characteristics of Pr-doped $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ single crystals // J. Cryst. Growth. 2006. Vol. 292, № 2. P. 239–242.
 17. Conti M. State of the art and challenges of time-of-flight PET // Phys. Medica. 2009. Vol. 25, № 1. P. 1–11.
 18. Tsao J.Y. et al. Solid-State Lighting: An Integrated Human Factors, Technology, and Economic Perspective // Proc. IEEE. 2010. Vol. 98, № 7. P. 1162–1179.
 19. Hoppe H. Recent developments in the field of inorganic phosphors // Angew. Chem. Int. Ed. 2009. Vol. 48. P. 3572–3582.
 20. Shahidi R. et al. Effect of warm/cool white lights on visual perception and mood in warm/cool color environments // EXCLI J. 2021. Vol. 20. P. 1379–1393.
 21. L. McColl S., A. Veitch J. Full-spectrum fluorescent lighting: a review of its effects on physiology and health // Psychol. Med. 2001. Vol. 31, № 6. P. 949–964.
 22. Lin C.C., Liu R.-S. Advances in Phosphors for Light-emitting Diodes // J. Phys. Chem. Lett. 2011. Vol. 2, № 11. P. 1268–1277.
 23. Ye S. et al. Phosphors in phosphor-converted white light-emitting diodes: Recent advances in materials, techniques and properties // Mater. Sci. Eng. R Rep. 2010. Vol. 71, № 1. P. 1–34.
 24. Shao B., Huo J., You H. Prevailing Strategies to Tune Emission Color of Lanthanide-Activated Phosphors for WLED Applications // Adv. Opt. Mater. 2019. Vol. 7, № 13. P. 1–23.
 25. Pan Y., Wu M., Su Q. Tailored photoluminescence of YAG:Ce phosphor through various methods // J. Phys. Chem. Solids. 2004. Vol. 65, № 5. P. 845–850.
 26. Sun J. et al. Synthesis and luminescence properties of novel $\text{LiSrPO}_4:\text{Dy}^{3+}$ phosphor // Mater. Res. Bull. 2011. Vol. 46, № 11. P. 2179–2182.

27. Sun, X.-Y., Zhang, J.-C., Liu X.-G., Lin L.-W. Enhanced luminescence of novel $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{O}_6:\text{Dy}^{3+}$ by Li^+ -codoping for LED application // *Ceram. Int.* 2012. Vol. 38. P. 1065–1070.
28. Ratnam B.V. et al. White Light Emission from $\text{NaCaPO}_4:\text{Dy}^{3+}$ Phosphor for Ultraviolet-Based White Light-Emitting Diodes // *J. Am. Ceram. Soc.* 2010. Vol. 93, № 11. P. 3857–3861.
29. Zhang Z. et al. Synthesis and luminescence properties of novel $\text{KSrPO}_4:\text{Dy}^{3+}$ phosphor // *J. Alloys Compd.* 2015. Vol. 629. P. 32–35.
30. Yang R.-Y., Lai H.-L. Microstructure, and luminescence properties of $\text{LiBaPO}_4:\text{Dy}^{3+}$ phosphors with various Dy^{3+} concentrations prepared by microwave assisted sintering // *J. Lumin.* 2014. Vol. 145. P. 49–54.
31. You P. et al. Luminescence properties of Dy^{3+} -doped $\text{Li}_2\text{SrSiO}_4$ for NUV-excited white LEDs // *Opt. Mater.* 2011. Vol. 33, № 11. P. 1808–1812.
32. Yang W.-J., Chen T.-M. White-light generation and energy transfer in $\text{SrZn}_2(\text{PO}_4)_2:\text{Eu},\text{Mn}$ phosphor for ultraviolet light-emitting diodes // *Appl. Phys. Lett.* 2006. Vol. 88, № 10. P. 101903.
33. Hao Z. et al. Phase dependent photoluminescence and energy transfer in $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+},\text{Mn}^{2+}$ phosphors for white LEDs // *J. Lumin.* 2008. Vol. 128, № 5–6. P. 941–944.
34. Yang W.-J. et al. Luminescence and Energy Transfer of Eu- and Mn-Coactivated $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ as a Potential Phosphor for White-Light UVLED // *Chem. Mater.* 2005. Vol. 17, № 15. P. 3883–3888.
35. Oh J.H. et al. Evaluation of new color metrics: guidelines for developing narrow-band red phosphors for WLEDs // *J. Mater. Chem. C.* 2016. Vol. 4, № 36. P. 8326–8348.
36. He J. et al. New Eu^{3+} -activated bismuthate tellurate LiSrBiTeO_6 red-emitting phosphor for InGaN-based w-LEDs // *J. Lumin.* 2018. Vol. 202. P. 7–12.
37. Wang B. et al. Non-Rare-Earth $\text{BaMgAl}_{10-2x}\text{O}_{17}:\text{xMn}^{4+}, \text{xMg}^{2+}$: A Narrow-Band Red Phosphor for Use as a High-Power Warm w-LED // *Chem. Mater.* 2016. Vol. 28, № 10. P. 3515–3524.

38. Adachi S. Review—Mn⁴⁺-Activated Red and Deep Red-Emitting Phosphors // *ECS J. Solid State Sci. Technol.* 2020. Vol. 9, № 1. P. 016001.
39. Ye S. et al. Emission properties of Eu²⁺, Mn²⁺ in MA₂Si₂O₈ (M=Sr, Ba) // *J. Lumin.* 2009. Vol. 129, № 1. P. 50–54.
40. Kang D. et al. Synthesis and Photoluminescence Properties of a Novel Red-Emitting Na₂Y₂Ti₃O₁₀:Eu³⁺, Sm³⁺ Phosphor for White-Light-Emitting Diodes // *J. Phys. Chem. C.* 2011. Vol. 115, № 49. P. 24334–24340.
41. Yang Zhi-Ping et al. Luminescence properties of the single white emitting phosphor Eu²⁺, Mn²⁺ co-doped Ca₂SiO₃Cl₂ // *Acta Phys. Sin.* 2007. Vol. 56, № 1. P. 546.
42. Pawar P.P., Munishwar S.R., Gedam R.S. Physical and optical properties of Dy³⁺/Pr³⁺ Co-doped lithium borate glasses for W-LED // *J. Alloys Compd.* 2016. Vol. 660. P. 347–355.
43. You F. et al. Energy transfer and luminescent properties of Pr³⁺ and/or Dy³⁺ doped NaYF₄ and NaGdF₄ // *J. Rare Earths.* 2013. Vol. 31, № 12. P. 1125–1129.
44. S. Wu, C. Xiong, Z. Liu, S. Lin, D. Ma B.W. Enhanced red emitting of LiY(MoO₄)₂:Sm³⁺ phosphors by Pr³⁺ for white LED application // *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 2022. Vol. 33. P. 13876–13886.
45. Shen Y. et al. Red-emitting enhancement of Bi₄Si₃O₁₂:Sm³⁺ phosphor by Pr³⁺ co-doping for White LEDs application // *Ceram. Int.* 2017. Vol. 43, № 12. P. 9158–9163.
46. Srivastava A. et al. Sensitization of the Gd³⁺ lattice by Pr³⁺ in GdBO₃ and energy transfer to Ln³⁺ (Ln³⁺ = Dy³⁺, Sm³⁺, and Tb³⁺) // *Mater. Res. Bull.* 1986. Vol. 21, № 12. P. 1455–1463.
47. Zhang Q.Y., Huang X.Y. Recent progress in quantum cutting phosphors // *Prog. Mater. Sci.* 2010. Vol. 55, № 5. P. 353–427.
48. Yang H., Lee D.-K., Kim Y.-S. Spectral variations of nano-sized Y₃Al₅O₁₂:Ce phosphors via codoping/substitution and their white LED characteristics // *Mater. Chem. Phys.* 2009. Vol. 114, № 2–3. P. 665–669.
49. Okamoto S. et al. Luminescent properties of Pr³⁺-sensitized LaPO₄:Gd³⁺ ultraviolet-B phosphor under vacuum-ultraviolet light excitation // *J. Appl. Phys.* 2009. Vol.

- 106, № 1. P. 013522.
50. Sreeja E. et al. A single-phase white light emitting Pr³⁺ doped Ba₂CaWO₆ phosphor: synthesis, photoluminescence and optical properties // *Opt. Mater.* 2018. Vol. 78. P. 52–62.
 51. Ronda C.R. *Luminescence: From Theory to Applications*. Hoboken: John Wiley & Sons, 2007. 276 p.
 52. Srivastava A.M., Jennings M., Collins J. The interconfigurational (4f¹5d¹→4f²) luminescence of Pr³⁺ in LuPO₄, K₃Lu(PO₄)₂ and LiLuSiO₄ // *Opt. Mater.* 2012. Vol. 34, № 8. P. 1347–1352.
 53. Srivastava A.M. et al. The influence of the Pr³⁺ 4f¹5d¹ configuration on the ¹S₀ emission efficiency and lifetime in LaPO₄ // *Opt. Mater.* 2011. Vol. 33, № 3. P. 292–298.
 54. Attfeld J.P. *Phosphates* // *Encyclopedia of materials: Science and technology*. 2nd ed. Amsterdam: Elsevier Ltd, 2001. P. 6896–6901.
 55. Belharouak I., Pol V.G. *Advances in Inorganic Phosphate Materials* / ed. Belharouak I., Pol V.G. Hoboken: Wiley, 2012. Vol. 233.
 56. Corbridge D.E.C. The structural chemistry of phosphates // *Bull. Soc. Fr. Mineral. Crystallogr.* 1971. Vol. 94, № 3. P. 271–299.
 57. Popa K. et al. M^{II}Ge(PO₄)₂ (M=Ca, Sr, Ba): Crystal structure, phase transitions and thermal expansion // *J. Solid State Chem.* 2011. Vol. 184, № 10. P. 2629–2634.
 58. Ivanovskikh K. et al. Fast UV luminescence in Pr³⁺-doped eulytite double phosphates // *Opt. Mater.* 2011. Vol. 34, № 2. P. 419–423.
 59. Yu B. et al. A new eulytite-type Pb₃Bi(PO₄)₃:Eu³⁺ red-emitting phosphor: Synthesis, structure and photoluminescence characteristics // *J. Lumin.* 2020. Vol. 220. P. 116978.
 60. Chen Q., Hao Y., Chen Q. Eu²⁺ activated novel eulytite Na₃Bi₅(PO₄)₆: Eu³⁺ phosphors: Enhanced luminescence and thermal stability for photonics application // *Ceram. Int.* 2022. Vol. 48, № 11. P. 15165–15179.
 61. Belik A.A. et al. Whitlockite-related phosphates Sr₉A(PO₄)₇ (A=Sc, Cr, Fe, Ga, and In): Structure refinement of Sr₉In(PO₄)₇ with synchrotron X-ray powder diffraction

- data // *J. Solid State Chem.* 2002. Vol. 168, № 1. P. 237–244.
62. Wisniewski D. et al. Scintillation and luminescence properties of Ce-activated $\text{K}_3\text{Lu}(\text{PO}_4)_2$ // *J. Alloys Compd.* 2004. Vol. 380. P. 191–195.
 63. Wisniewski D., Boatner L.A. Scintillation Properties and Time-Resolved Spectroscopy of a Novel Scintillator Material // *IEEE Trans. Nucl. Sci.* 2009. Vol. 56, № 6. P. 3806–3818.
 64. Lin C.C. et al. Versatile phosphate phosphors ABPO_4 in white light-emitting diodes: Collocated characteristic analysis and theoretical calculations // *J. Am. Chem. Soc.* 2010. Vol. 132, № 9. P. 3020–3028.
 65. Yuan J.L. et al. VUV spectroscopic properties of Ce^{3+} and Pr^{3+} -doped AREP_2O_7 -type alkali rare earth diphosphates ($\text{A}=\text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$; $\text{RE}=\text{Y}, \text{Lu}$) // *J. Lumin.* 2007. Vol. 126, № 1. P. 130–134.
 66. Yuan J.-L. et al. Synthesis, structure and X-ray excited luminescence of Ce^{3+} -doped AREP_2O_7 -type alkali rare earth diphosphates ($\text{A}=\text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$; $\text{RE}=\text{Y}, \text{Lu}$) // *J. Solid State Chem.* 2007. Vol. 180, № 12. P. 3381–3387.
 67. Trevisani M. et al. Fast 5d-4f luminescence in Pr^{3+} -doped $\text{K}_3\text{Lu}(\text{PO}_4)_2$ // *J. Lumin.* 2014. Vol. 152. P. 2–6.
 68. Trevisani M. et al. Interconfigurational 5d→4f luminescence of Ce^{3+} and Pr^{3+} in $\text{Ca}_9\text{Lu}(\text{PO}_4)_7$ // *J. Phys. Condens. Matter.* 2012. Vol. 24, № 38. P. 385502.
 69. Cao R. et al. Photoluminescence of $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7:\text{Sm}^{3+}$ Phosphor as Reddish Orange Emission for White Light-Emitting Diodes // *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* 2015. Vol. 12, № 4. P. 755–759.
 70. Zhao J. et al. Synthesis and photoluminescence properties of a new orange-red emitting phosphor $\text{KBa}_2(\text{PO}_3)_5:\text{Sm}^{3+}$ // *Opt. - Int. J. Light Electron Opt.* 2018. Vol. 153. P. 58–64.
 71. Duragkar A. et al. Tunable luminescence of Eu^{3+} , Sm^{3+} and Dy^{3+} doped $\text{Na}_2\text{CaMg}(\text{PO}_4)_2$ phosphor for optical applications // *J. Mol. Struct.* 2020. Vol. 1199. P. 126969.
 72. Rashmi et al. Bright red emission from doubly doped $\text{YAG}:\text{Pr}/\text{Sm}$ nanophosphor and color modulation // *Opt. Mater.* 2020. Vol. 107. P. 110106.

73. Ji C. et al. Sm³⁺/Pr³⁺ biactivated Ca₃Y₂Ge₃O₁₂:0.04Sm³⁺:Pr³⁺ red phosphor with high thermal stability for low correlated temperature WLED // *J. Lumin.* 2021. Vol. 232. P. 117775.
74. Yin Q. et al. Enhancements of luminescent properties of CaTiO₃: Dy³⁺, Pr³⁺ via doping M⁺ = (Li⁺, Na⁺, K⁺) // *Mater. Lett.* 2020. Vol. 266. P. 127488.
75. Pustovarov V.A. et al. Energy conversion in LiSrPO₄ doped with Pr³⁺ ions // *Radiat. Meas.* 2019. Vol. 123. P. 39–43.
76. Trevisani M. et al. Synchrotron radiation study of interconfigurational 5d-4f luminescence of Pr³⁺ in KLuP₂O₇ // *Z. fur Naturforsch. - B J. Chem. Sci.* 2014. Vol. 69, № 2. P. 205–209.
77. Geng Y. et al. Site occupancy and luminescence of Ce³⁺ ions in whitlockite-related strontium lutetium phosphate // *Mater. Res. Bull.* 2019. Vol. 116, № March. P. 106–110.
78. Kunishige A., Mashiyama H. A Structural Study of the Successive Transitions in LiRbSO₄ // *J. Phys. Soc. Japan.* 1987. Vol. 56, № 9. P. 3189–3195.
79. Santos R.D.S., Rezende M.V. dos S. Doping disorder and the reduction–doping process in LiSrPO₄ // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2017. Vol. 19, № 40. P. 27731–27738.
80. Пустоваров В.А. Физика твердого тела: лабораторный практикум. Екатеринбург: УГТУ-УПИ, 2009. 64 с.
81. Pärna R. et al. FinEstBeaMS – A wide-range Finnish-Estonian Beamline for Materials Science at the 1.5GeV storage ring at the MAX IV Laboratory // *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A.* 2017. Vol. 859. P. 83–89.
82. Pustovarov V.A. et al. Some peculiarities of the luminescence of inorganic scintillators under excitation by high intensity synchrotron radiation // *Rev. Sci. Instrum.* 1992. Vol. 63, № 6. P. 3521–3522.
83. Dorenbos P. The 5d level positions of the trivalent lanthanides in inorganic compounds // *J. Lumin.* 2000. Vol. 91, № 3. P. 155–176.
84. Zhang Z. et al. Tunable luminescence and energy transfer properties of LiSrPO₄: Ce³⁺, Tb³⁺, Mn²⁺ phosphors // *J. Alloys Compd.* 2016. Vol. 682. P. 557–564.

85. Saito S., Wada K., Onaka R. Vacuum Ultraviolet Reflection Spectra of KDP and ADP // *J. Phys. Soc. Japan*. 1974. Vol. 37, № 3. P. 711–715.
86. Wang D., Wang Y., He J. Investigation of energy absorption and transfer process of Tb^{3+} or Eu^{3+} excited $Na_3Gd(PO_4)_2$ in the VUV region // *Mater. Res. Bull.* 2012. Vol. 47, № 1. P. 142–145.
87. Pustovarov V.A. et al. Luminescence of Pr^{3+} Impurity Centers and Defects in $Sr_9Sc(PO_4)_7:Pr^{3+}$ // *Phys. Solid State*. 2019. Vol. 61, № 5. P. 758–762.
88. Fasoli M. et al. Band-gap engineering for removing shallow traps in rare-earth $Lu_3Al_5O_{12}$ garnet scintillators using Ga^{3+} doping // *Phys. Rev. B*. 2011. Vol. 84, № 8. P. 81102.
89. Zhang S., Huang Y., Seo H.J. The Spectroscopic Properties and Structural Occupation of Eu^{3+} Sites in $LiMgPO_4$ Phosphor // *J. Electrochem. Soc.* 2010. Vol. 157, № 5. P. J186.
90. Ivanovskikh K. V et al. Luminescence Temperature Quenching for Ce^{3+} and Pr^{3+} d-f Emission in YAG and LuAG // *ECS J. Solid State Sci. Technol.* 2013. Vol. 2, № 2. P. R3148–R3152.
91. Pustovarov V.A. et al. Testing performance of Pr^{3+} -doped $KLuP_2O_7$ upon UV-, synchrotron X-ray and cathode-ray excitation // *Opt. Mater.* 2020. Vol. 108, № July. P. 110234.
92. Ivanovskikh K. V et al. Phase transition, radio- and photoluminescence of $K_3Lu(PO_4)_2$ doped with Pr^{3+} ions // *J. Lumin.* 2021. Vol. 230. P. 117749.
93. Kamei S. et al. Luminescence enhancement of $LiSrPO_4:Eu^{2+}$ phosphor by Mg^{2+} ion addition // *Mater. Res. Innov.* 2019. Vol. 23, № 6. P. 359–362.
94. Balakrishna A. et al. Structural and photoluminescence features of Pr^{3+} -activated different alkaline sodium-phosphate-phosphors // *J. Alloys Compd.* 2016. Vol. 686. P. 533–539.
95. Naresh V., Lee N. Dy^{3+}/Pr^{3+} co-doped fluoro-borosilicate glasses: Energy transfer induced color-tunable luminescence // *Mater. Res. Bull.* 2021. Vol. 142.
96. Kuang J., Liu Y., Zhang J. White-light-emitting long-lasting phosphorescence in Dy^{3+} -doped $SrSiO_3$ // *J. Solid State Chem.* 2006. Vol. 179, № 1. P. 266–269.

97. Bora R.G. et al. Photoluminescence properties of $\text{KSrPO}_4:\text{Sm}^{3+}$ phosphor for SSL applications // *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 2018. Vol. 29, № 1. P. 541–545.
98. Alekhin M.S. et al. Luminescence and spectroscopic properties of Sm^{2+} and Er^{3+} doped SrI_2 // *J. Lumin.* 2015. Vol. 167. P. 347–351.
99. C. van Aarle, K. W. Krämer P.D. Characterisation of Sm^{2+} -doped CsYbBr_3 , CsYbI_3 and YbCl_2 for near-infrared scintillator application // *J. Lumin.* 2022. Vol. 251. P. 119209.
100. Balakrishna A., Ntwaeaborwa O.M. Study of luminescent behavior and crystal defects of different $\text{MNa}[\text{PO}_4]-\text{Dy}^{3+}$ phosphors ($\text{M} = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}$ and Ba) // *Sens. Actuators B Chem.* 2017. Vol. 242. P. 305–317.
101. Makhov V. et al. Luminescence properties of $\text{YPO}_4:\text{Nd}^{3+}$: a promising VUV scintillator material // *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A.* 2002. Vol. 486, № 1–2. P. 437–442.
102. Shalapska T. et al. Crystal structure and luminescence properties of $\text{LiYP}_4\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ phosphor // *J. Phys. Condens. Matter.* 2010. Vol. 22, № 48. P. 485503.
103. Pustovarov V.A. et al. Spectroscopy of defects in irradiated AlPO_4 and GaPO_4 crystals // *Radiat. Eff. Defects Solids.* 2002. Vol. 157, № 6–12. P. 751–754.
104. Kitis G., Gomez-Ros J.M., Tuyn J.W.N. Thermoluminescence glow-curve deconvolution functions for first, second and general orders of kinetics // *J. Phys. D. Appl. Phys.* 1998. Vol. 31, № 19. P. 2636–2641.
105. Carrasco I. et al. Structural effects and $5d \rightarrow 4f$ emission transition shifts induced by Y co-doping in Pr-doped $\text{K}_3\text{Lu}_{1-x}\text{Y}_x(\text{PO}_4)_2$ // *J. Lumin.* 2017. Vol. 189. P. 113–119.
106. Hussin R. et al. The origin of emission in strontium magnesium pyrophosphate doped with Dy_2O_3 // *Mater. Chem. Phys.* 2010. Vol. 121, № 1–2. P. 37–41.
107. Pan L., Koehler K., Jacobsohn L.G. Luminescence of undoped and Ce-doped hexagonal BiPO_4 // *J. Lumin.* 2020. Vol. 228. P. 117626.
108. Gupta S.K. et al. Controlling the luminescence in $\text{K}_2\text{Th}(\text{PO}_4)_2:\text{Eu}^{3+}$ by energy transfer and excitation photon: a multicolor emitting phosphor // *New J. Chem.* 2020. Vol. 44, № 34. P. 14703–14711.

109. Kalinkin M. et al. Influence of defects on thermoluminescence in pristine and doped LiMgPO_4 // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B Beam Interact. Mater. Atoms. 2020. Vol. 465, № October 2019. P. 1–5.
110. Gieszczyk W. et al. Intrinsic and dopant-related luminescence of undoped and Tb plus Tm double-doped lithium magnesium phosphate (LiMgPO_4 , LMP) crystals // Materials. 2020. Vol. 13, № 9. P. 1–14.
111. Kellerman D.G. et al. Theoretical and experimental evidences of defects in LiMgPO_4 // J. Alloys Compd. 2018. Vol. 766. P. 626–636.
112. Modak P., Modak B. Exploring the role of vacancy defects in the optical properties of LiMgPO_4 // Phys. Chem. Chem. Phys. 2020. Vol. 22, № 28. P. 16244–16257.
113. Kellerman D.G. et al. On the energy transfer in LiMgPO_4 doped with rare-earth elements // J. Mater. Chem. C. 2021. Vol. 9, № 34. P. 11272–11283.
114. Menon S.N. et al. TL–ESR correlation studies in $\text{LiMgPO}_4:\text{Tb,B}$ phosphor // Radiat. Eff. Defects Solids. 2018. Vol. 173, № 3–4. P. 210–222.
115. Wang L. et al. Multiple luminescence centers-induced shift and broadening of spectra in $\text{LiSrPO}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Y}^{3+}$ phosphors // J. Alloys Compd. 2018. Vol. 764. P. 1003–1007.
116. Kalinkin M.O. et al. Intrinsic defect-related thermoluminescence in $\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x\text{MgPO}_4$ ($0 \leq x \leq 0.20$) // Mater. Today Commun. 2022. Vol. 31. P. 103346.
117. Kiselev S.A., Pustovarov V.A., Lukashov A.S. Influence of electron irradiation on spectroscopic properties of some phosphates with Pr^{3+} impurity // AIP Conf. Proc. 2022. Vol. 2466. P. 030010.