

УДК 535.34+535.37+535.34 : 538.113 : 548.0

ЦЕНТРЫ Eu^{2+} В КJ

Г. Д. Варенко, В. П. Авдонин, Б. Т. Плаченов и В. А. Шибачев

Исследовано изменение спектров поглощения, возбуждения, люминесценции и ЭПР иона Eu^{2+} в кристаллах КJ в зависимости от изменения концентрации активатора. Полученные результаты позволяют предположить, что в кристаллах КJ-Eu, кроме изолированных активаторных центров, образуются и ассоциированные центры $n\text{Eu}^{2+}$.

По данным ЭПР считают, что в щелочногалогенидных кристаллах (ЩГК), активированных европием, ионы Eu^{2+} расположены в катионных узлах решетки и ассоциированы с катионными вакансиями преимущественно ближайшего окружения [1-4]. Вместе с тем в литературе имеются разрозненные сведения, говорящие о возможности образования некоторых ассоциатов из европиевых ионов [1, 5, 6].

Целью настоящей работы является выяснение вопроса об образовании ассоциированных центров европия и влиянии их на спектральные свойства фосфоров. Для этого исследовано изменение спектров поглощения, возбуждения и люминесценции, а также ЭПР иона Eu^{2+} в зависимости от термической обработки кристаллов КJ-Eu и от концентрации активатора.

Монокристаллы синтезировались методом Стокбаргера; при этом в шихту добавлялся EuJ_3 . Суммарное содержание примесей тяжелых металлов в полученных кристаллах не превышало $1 \cdot 10^{-5}$ моль %. Указанные в тексте концентрации активатора соответствуют содержанию его в кристалле. Спектры свечения исправлены на дисперсию монохроматора и чувствительность ФЭУ, спектры возбуждения приведены к одинаковому числу квантов света, падающих на кристалл. Спектры ЭПР изучались на спектрометре РЭ-1301 при 77°K .

Результаты исследования интенсивности внутрицентральной люминесценции кристаллов КJ-Eu с разной концентрацией активатора представлены на рис. 1. Обнаружено концентрационное тушение люминесценции Eu^{2+} (1). При больших концентрациях европия одновременно с уменьшением интенсивности фотолюминесценции максимум полосы свечения постепенно смещается в длинноволновую область (от 428 до 440 нм) (рис. 2, 2). Прогрев (15 мин. при 550°C) и закалка кристаллов с большой концентрацией активатора ($5 \cdot 10^{-3}$ — $2 \cdot 10^{-2}$ моль %) приводили к возрастанию интенсивности свечения в несколько раз (рис. 1, 1, 2) и одновременному смещению максимума полосы люминесценции до значения 428 нм. Аналогичные изменения наблюдались и в рекомбинационном свечении кристаллов КJ с разной концентрацией европия (рис. 1, 3, 4).

Установлено, что увеличение концентрации европия в кристаллах приводит к изменениям в спектрах фотовозбуждения (рис. 2, 1) и поглощения (рис. 3). Наличие двух групп полос поглощения и возбуждения объясняется расщеплением $5d$ -орбиталей внутрикристаллическим полем решетки, тонкая структура полос обусловлена расщеплением $4f$ -орбиталей [7]. Из рис. 2 и 3 видно, что при концентрациях Eu^{2+} выше 10^{-3} моль % тонкая структура спектров возбуждения и поглощения постепенно исчезает.

Измерение спектров ЭПР показало, что тонкая структура спектров наблюдается лишь в кристаллах с малым содержанием Eu^{2+} (10^{-3} — 10^{-4} моль %) и отсутствует в кристаллах с большой концентрацией ($5 \cdot 10^{-3}$ — $2 \cdot 10^{-2}$ моль %), однако закалка последних приводит к появлению тонкой структуры в спектрах ЭПР. Хранение в течение нескольких недель при комнатной температуре кристаллов с малой концентрацией Eu^{2+} сопровождалось исчезновением тонкой структуры спектров ЭПР и смещением максимума полосы свечения в длинноволновую сторону на 3—6 нм. Закалка этих образцов вызывала восстановление структуры спектров ЭПР. Одновременно с этим наблюдались такие же изменения спектров люминесценции, как и при закалке свежевывращенных кристаллов с большой концентрацией европия: некоторое возрастание интенсивности свечения и смещение максимума полосы люминесценции до значения 428 нм.

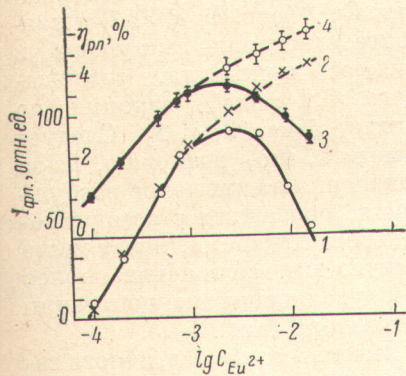


Рис. 1. Концентрационное тушение люминесценции Eu^{2+} в КЖ.

1 (2) — интенсивность фотолюминесценции и 3 (4) — абсолютный энергетический выход радиолюминесценции (возбуждение β -частицами $\text{Sr}^{90} + \text{Y}^{90}$) в зависимости от концентрации Eu^{2+} в незакаленных (закаленных) кристаллах. Измерено при 300°K .

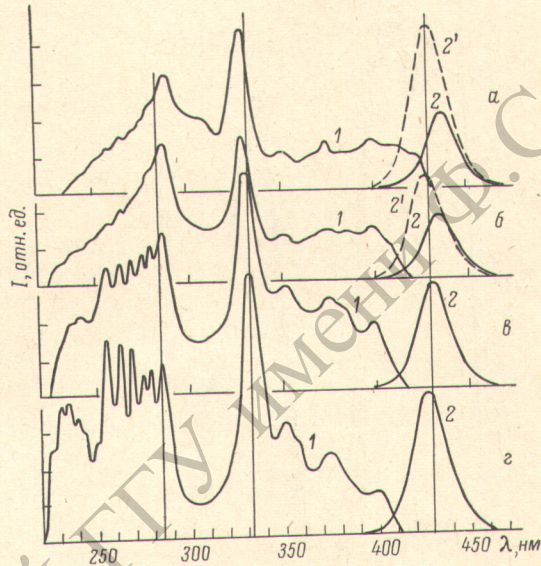


Рис. 2. Спектры возбуждения (1) и люминесценции незакаленных (2) и закаленных (2') кристаллов КЖ-Eu при 77°K .

а — 10^{-1} моль % Eu (по шихте), б — $1 \cdot 10^{-2}$ моль % Eu^{2+} , в — $5 \cdot 10^{-3}$ моль % Eu^{2+} , 2 — $1 \cdot 10^{-3}$ моль % Eu^{2+} .

По всей видимости, при старении кристаллов КЖ-Eu идет процесс образования ассоциатов $n\text{Eu}^{2+}$. Степень ассоциации европиевых центров различна в свежеприготовленных и «состарившихся» образцах, ее можно изменять термической обработкой кристаллов.

В ШГГ с малой концентрацией Eu^{2+} ($< 10^{-3}$ моль %) активатор образует одиночные центры. В пользу этого свидетельствует тот факт, что именно в кристаллах с малым содержанием активатора ($\sim 10^{-4}$ моль % Eu в NaCl) наблюдался наиболее интенсивный спектр ЭПР [5]. Наши измерения тоже подтверждают это предположение: в незакаленных образцах КЖ-Eu тонкая структура спектра ЭПР наблюдалась только при малой концентрации Eu и отсутствовала при большой концентрации. С высказанным предположением согласуется и тот факт, что тонкая структура спектров возбуждения (рис. 2, а, 1) и поглощения (рис. 3, 1), обусловленная расщеплением $4f$ -орбиталей кристаллическим полем, проявляется наиболее отчетливо как раз в кристаллах с малым содержанием активатора.

При выращивании кристаллов с большой концентрацией Eu^{2+} ($> 10^{-3}$ моль %) в них образуются, по всей вероятности, ассоциированные

центры, представляющие собой несколько ионов активатора в соседних регулярных узлах решетки. Это могут быть двойные, тройные и т. д. центры. Об этом говорит отсутствие в таких кристаллах тонкой структуры спектров ЭПР, что характерно для «состарившихся» ЩГК, активированных Eu [1, 5]. Закалка кристаллов с большим содержанием европия приводит к рассасыванию агрегатов $n\text{Eu}^{2+}$ и рассредоточению ионов Eu^{2+} . Видимо, этим объясняется появление после закалки этих образцов тонкой структуры спектров ЭПР.

В кристаллах с большой концентрацией европия спектры поглощения и возбуждения представляют собой наложение двух спектров: спектра,

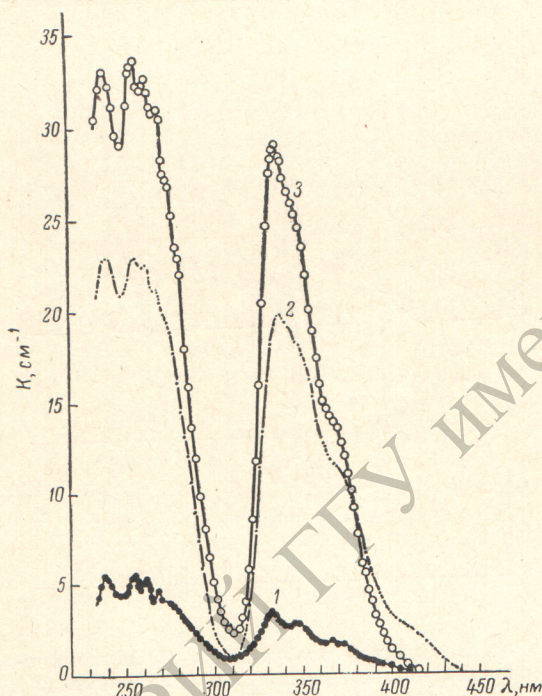


Рис. 3. Спектры активаторного поглощения кристаллов КЖ-Еу при 77° К.

1 — 10^{-3} моль % Eu^{2+} , 2 и 3 — 10^{-2} моль % Eu^{2+} (2 — незакаленный, 3 — закаленный образец).

характерного для изолированных центров Eu^{2+} , и спектра, обусловленного ассоциированными центрами. Вероятно, ассоциированным центрам активатора обязаны полосы возбуждения в области 310 и 400—420 нм. Эти полосы не проявляются при малом содержании Eu^{2+} (рис. 2, в, г, 1) и наиболее отчетливо выступают в спектре кристалла, содержащего 0.1 моль % европия (по шихте) (рис. 2, а, 1). Следует отметить, что, возможно, из-за появления новых полос возбуждения, связанных с ассоциированными центрами, имеет место кажущееся сближение полос при увеличении концентрации активатора (рис. 2, 1).

Именно из-за частичного самопоглощения в области 400—420 нм происходит постепенное смещение максимума полосы люминесценции по мере увеличения концентрации европия в КЖ (рис. 2, 2). Закалка кристаллов приводит к рассасыванию ассоциатов $n\text{Eu}^{2+}$ и, тем

самым, к уменьшению поглощения в области 400—420 нм (рис. 3, 2, 3). Уменьшение перекрытия спектров поглощения и свечения и вызывает, видимо, смещение максимума полосы люминесценции в коротковолновую сторону, происходящее в результате закалки кристаллов с большой концентрацией европия (рис. 2, а, б, 2 и 2').

Полученные результаты помогают понять причину расхождения данных разных авторов о смещении максимума европиевой полосы свечения в различных щелочных галогенидах. В порошкообразных фосфорах при увеличении постоянной решетки за счет изменения аниона полоса излучения смещалась в коротковолновую сторону [8], а в монокристаллах — в длинноволновую [9]. Несоответствие этих данных, возможно, объясняется тем, что в фосфорах, приготовленных разными способами, степень ассоциации европиевых центров различна.

Установленный нами факт смещения максимума полосы свечения европиевых фосфоров при изменении концентрации активатора, при термической обработке и при старении кристаллов позволяет поставить под сомнение справедливость предположения, выдвигаемого в работах [10—12], о причинах смещения максимума европиевой полосы люминесценции

при высоких температурах. В области температур 470—570° К в ЩГК, активированных Eu^{2+} , авторы этих работ наблюдали смещение максимума полосы европиевого излучения на 5—10 нм в сторону коротких длин волн и связали эти изменения с отходом катионной вакансии от иона Eu^{2+} . Однако не исключено, что наблюдавшиеся авторами работ [10—12] изменения в спектрах излучения связаны с рассасыванием агрегатов $n\text{Eu}^{2+}$ при высоких температурах.

На основании полученных экспериментальных результатов можно сделать следующее заключение. В кристаллах КJ-Eu наряду с изолированными активаторными центрами образуются ассоциированные центры $n\text{Eu}^{2+}$, что проявляется в изменении спектральных характеристик фосфоров и определяет концентрационное тушение люминесценции. Степень ассоциации центров зависит от концентрации активатора и предыстории кристалла.

Литература

- [1] R. Röhrig. Phys. Lett., 16, 20, 1965.
- [2] S. D. Pandey. J. Chem. Phys., 47, 3094, 1967.
- [3] P. G. Nair, K. V. Lingam, B. Venkataraman. Proc. Internat. Conf. Spectrosc., Bombay, Jan. 9—18, 1967, vol. 2, p. 426—430.
- [4] F. Porret, E. Lambert. Helv. Phys. Acta, 40, 264, 1967.
- [5] В. Б. Лайзан. Сб. «Радиационная физика», III. Ионные кристаллы. Рига, 1965.
- [6] Г. Д. Варенко, В. П. Авдонин, Б. Т. Плаченнов. Изв. АН СССР, сер. физ., 33, 1026, 1969.
- [7] P. Reisfeld, A. Glasner. J. Opt. Soc. Am., 54, 331, 1964.
- [8] Л. Лембра. Тр. ИФА АН ЭССР, 26, 51, 1964.
- [9] Л. М. Шамовский, Ю. Н. Жванко. Матер. VII совещ. по люминесценции, Тарту, 1959.
- [10] И. А. Парфианович, Е. И. Шуралёва, П. С. Ивахненко. Изв. АН СССР, сер. физ., 31, 832, 1967.
- [11] П. С. Ивахненко. Автореф. канд. дисс., Иркутск, 1967.
- [12] В. П. Глинин, В. П. Авдонин, Б. Т. Плаченнов. Изв. АН СССР, сер. физ., 33, 1034, 1969.

Поступило в Редакцию 3 июля 1969 г.