

УДК 546.65+535.376

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Н. П. ЕФРЮШИНА, академик АН УССР Н. С. ПОЛУЭКТОВ,  
Е. А. ЖИХАРЕВА, Н. И. СМЕРДОВА

**ПЕРЕДАЧА ЭНЕРГИИ ОТ ГАДОЛИНИЯ К ИОНАМ ДРУГИХ  
ЛАНТАНОИДОВ В КРИСТАЛЛОФОСФОРЕ НА ОСНОВЕ УОФ  
ПРИ ВОЗБУЖДЕНИИ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ РЕНТГЕНОВСКИМИ  
ЛУЧАМИ**

Люминесценция ионов лантаноидов в кристаллофосфоре на основе УОФ используется для определения их примеси в  $Y_2O_3$  (<sup>1</sup>, <sup>2</sup>). Применение рентгеновских лучей для возбуждения позволяет наблюдать люминесценцию в ультрафиолетовой области спектра и определять  $Gd^{3+}$  в окиси иттрия по полосе люминесценции с  $\lambda_{max}$  313,7 нм. В присутствии посторонних ионов лантаноидов интенсивность люминесценции гадолиния уменьшается. В данной работе поставлена задача выяснить количественные соотношения при тушении люминесценции ионов  $Gd^{3+}$  ионами других лантаноидов. Аппаратура и техника приготовления кристаллофосфоров описаны ранее (<sup>2</sup>, <sup>3</sup>).

Был приготовлен ряд кристаллофосфоров общей формулы  $Gd_{0,01}Ln_x \cdot Y_{0,99-x}OF$ , в которой Ln обозначает

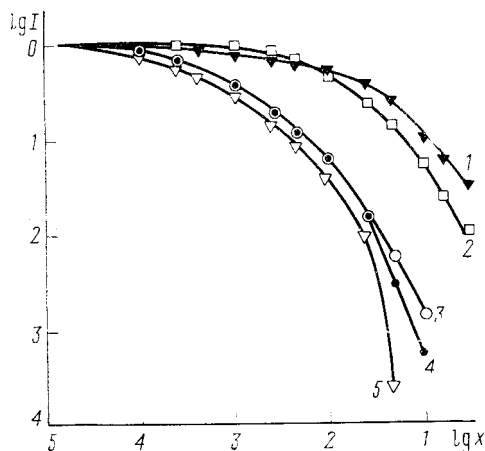


Рис. 1. Графики зависимости  $lg I = f(lg x)$  для кристаллофосфора  $Gd_{0,01}Ln_x Y_{0,99-x}OF$  в присутствии Ln: 1 — тулия; 2 — эрбия; 3 — тербия; 4 — европия; 5 — церия

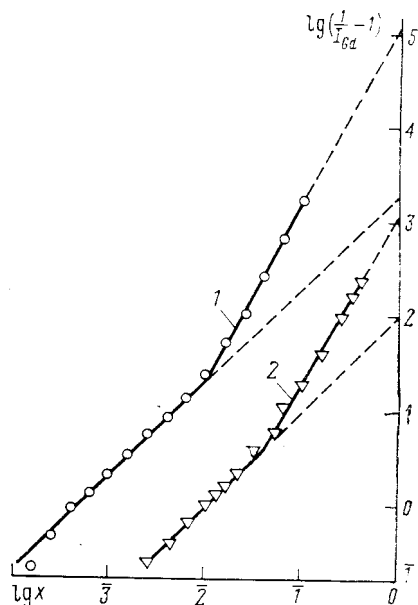


Рис. 2. Графики зависимости  $lg(1/I_{Gd} - 1) = f(lg x)$  для кристаллофосфоров: 1 —  $Gd_{0,01}Eu_x Y_{0,99-x}OF$ ; 2 —  $Gd_{0,01}Er_x Y_{0,99-x}OF$

элемент-акцептор энергии (Ce, Eu, Tb, Er, Tm); содержание Ln(x) изменялось от  $1 \cdot 10^{-5}$  до 0,05–0,5 атомных долей. Относительная интенсивность люминесценции ионов  $Gd^{3+}$  (I) в этих образцах сравнивалась между собой.

На рис. 1 приведены графики зависимости  $lg I = f(lg x)$ . Как видно, при концентрации акцептора 0,001 ат.д. ионы  $Tm^{3+}$  и  $Er^{3+}$  почти не гасят лю-

минесценцию  $Gd^{3+}$ , а ионы  $Ce^{3+}$ ,  $Eu^{3+}$  и  $Tb^{3+}$  уменьшают ее примерно в 2 раза. При равных концентрациях донора (гадолиния) и акцептора (0,01 ат.д.) ионы  $Tm^{3+}$  и  $Er^{3+}$  лишь незначительно снижают интенсивность люминесценции гадолиния, а ионы  $Ce^{3+}$ ,  $Eu^{3+}$  и  $Tb^{3+}$  — примерно на 1,5 порядка величины. Наибольшее гасящее действие последней группы элементов можно объяснить безызлучательной передачей энергии с возбужденных состояний  $Gd^{3+}$  на  $5d$ -уровни этих элементов, находящиеся в области  $40\,000\text{--}50\,000\text{ см}^{-1}$  (<sup>4</sup>, <sup>5</sup>).

Т а б л и ц а 1

Значения  $\alpha$ ,  $\beta$  и  $\theta$ , определяющие взаимодействия  
в кристаллофосфорах  $Gd_{0,01}Ln_xY_{0,99-x}OF$

Донор	Акцептор энергии	$\lg \alpha$	$\lg \beta$	$\theta$
Gd 0,01	Tm	1,76	2,17	6
	Er	2,00	3,10	6
	Tb	3,25	4,71	6
	Eu	3,30	5,18	6
	Ce	3,37	5,88	8

Для описания хода графиков изменения интенсивности люминесценции донора энергии в присутствии возрастающих концентраций иона акцептора энергии ранее (<sup>6</sup>, <sup>7</sup>) была предложена формула:

$$I = (1 + \alpha x + \beta x^{\theta/3})^{-1},$$

где  $\alpha$  и  $\beta$  — константы тушения люминесценции по миграционному и мультипольному механизмам соответственно;  $\theta$  принимает значения 6, 8, 10 — при взаимодействиях типа диполь-дипольный, диполь-квадрупольный и квадруполь-квадрупольный. Способ расчета констант, входящих в приведенное выше уравнение, описан в (<sup>6</sup>). Найденные нами значения констант тушения люминесценции ионов  $Gd^{3+}$  ионами  $Ce^{3+}$ ,  $Eu^{3+}$ ,  $Tb^{3+}$ ,  $Er^{3+}$  и  $Tm^{3+}$ , а также значения  $\theta$  приведены в табл. 1.

Как следует из табл. 1, тушение люминесценции гадолиния в присутствии ионов  $Tm^{3+}$  и  $Er^{3+}$  происходит по диполь-дипольному механизму ( $\theta=6$ ). В случае  $Tb$  и  $Eu$  передача энергии  $Gd^{3+} \rightarrow Ln^{3+}$  также объясняется диполь-дипольными взаимодействиями, но константы тушения примерно на два порядка величины больше, и тушение начинается уже при концентрациях акцептора 0,0001 ат.д. Для  $Ce^{3+}$  было получено  $\theta=8$ , что свидетельствует о диполь-квадрупольном механизме взаимодействия  $Gd^{3+} \rightarrow Ce^{3+}$ . В области концентраций  $Ce^{3+}$  0,025—0,04 ат.д. наблюдается резкое снижение интенсивности люминесценции  $Gd^{3+}$ , что, по-видимому, можно объяснить окислением  $Ce^{3+} \rightarrow Ce^{4+}$  и образованием смешанных фаз кристаллофосфора. Данный участок концентраций при расчете констант тушения не учитывался.

Значения констант тушения и вид взаимодействия могут быть установлены также графическим методом (<sup>6</sup>). График зависимости

$\lg \left( \frac{1}{I_{Gd}} - 1 \right) = f(\lg x)$  при малой концентрации акцептора представляет

прямую линию с угловым коэффициентом 1, при высокой концентрации акцептора — прямую линию с угловым коэффициентом  $\theta/3$ . На рис. 2 в качестве примера приведены подобные графики для кристаллофосфоров  $Gd_{0,01}Eu_xY_{0,99-x}OF$  и  $Gd_{0,01}Er_xY_{0,99-x}OF$ . Как видно, вычисленные из экспериментальных данных значения  $\lg \left( \frac{1}{I_{Gd}} - 1 \right)$  укладываются на линии с

угловыми коэффициентами  $1 \text{ и } \frac{6}{3}$ . Пересечение продолжения прямых с осью ординат ( $\lg x=0$ ) дает значения  $\lg \alpha$  и  $\lg \beta$ . Графическим методом были получены значения  $\lg \alpha$  и  $\lg \beta - 3,24$  и  $5,2$  (Eu),  $2,0$  и  $3,12$  (Er), что хорошо согласуется с данными расчетного метода.

Лаборатории Института общей и неорганической химии  
Академии наук УССР  
Одесса

Поступило  
3 VI 1974

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> Л. Я. Марковский, Ю. Н. Балодис и др., В сборн. Химия и технология люминофоров, 1968, стр. 93. <sup>2</sup> Н. С. Полуэктов, Н. П. Смирдова, Н. П. Ефрюшина, ЖАХ, т. 27, 8, 1816 (1972). <sup>3</sup> Е. А. Жижарева, Ю. В. Зелюкова и др., ЖАХ, т. 29, 1, 76 (1974). <sup>4</sup> G. Blasse, A. Bril, Philips Res. Rep., v. 22, 5, 481 (1967). <sup>5</sup> J. P. Briffaut, J. P. Denis, Phys. Status Solidi (a), v. 41, 2, 781 (1970). <sup>6</sup> Н. П. Смирдова, Н. С. Полуэктов, Н. П. Ефрюшина, Неорганические материалы, т. 8, 5, 865 (1972). <sup>7</sup> Н. С. Полуэктов, С. А. Гава, Журн. прикл. спектроскоп., т. 17, 6, 1000 (1972).