

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

ИМЕНИ М.В.ЛОМОНОСОВА

ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

Кафедра оптики, спектроскопии и физики наносистем

На правах рукописи

ЛЕВУШКИНА Виктория Сергеевна

**ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ И СТРУКТУРНЫЕ СВОЙСТВА СМЕШАННЫХ
КРИСТАЛЛОФОСФОРОВ НА ОСНОВЕ СЛОЖНЫХ ОКСИДОВ**

Специальность 01.04.05 – Оптика

Диссертация

на соискание ученой степени

кандидата физико-математических наук

Научные руководители:

доктор физ.-мат.наук,

профессор Михайлин В.В.

кандидат физ.-мат. наук

доцент Каменских И.А.

Москва - 2016

ОГЛАВЛЕНИЕ

| | |
|--|----|
| СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ..... | 5 |
| ВВЕДЕНИЕ | 6 |
| Глава 1. Литературный обзор | 13 |
| 1.1 История развития кристаллофосфоров | 13 |
| 1.2 Смешанные кристаллы (твердые растворы замещения) | 16 |
| 1.3 Структурные свойства боратов | 20 |
| 1.3.1 Кристаллическая структура боратов LuVO_3 и YVO_3 | 20 |
| 1.3.2 Электронная структура боратов LuVO_3 и YVO_3 | 22 |
| 1.4 Люминесцентные свойства боратов | 25 |
| 1.4.1 Собственная люминесценция боратов | 25 |
| 1.4.2 Люминесценция боратов, активированных ионами Ce^{3+} | 26 |
| 1.4.3 Люминесценция боратов, активированных ионами Eu^{3+} | 29 |
| 1.5 Структурные свойства фосфатов и ванадатов..... | 31 |
| 1.6 Люминесцентные свойства фосфатов иттрия и лютеция..... | 34 |
| 1.6.1 Люминесцентные свойства беспримесных фосфатов | 34 |
| 1.6.2 Люминесцентные свойства фосфатов иттрия и лютеция, активированных ионами Ce^{3+} или Eu^{3+} | 36 |
| 1.7 Люминесцентные свойства ванадатов тетрагональной структуры..... | 41 |
| 1.7.1 Люминесцентные свойства беспримесных ванадатов YVO_4 и LuVO_4 | 41 |
| 1.7.2 Люминесцентные свойства ванадатов, активированных Eu^{3+} | 42 |
| Выводы к главе 1 | 44 |
| ГЛАВА 2. Объекты исследования и техника эксперимента | 46 |
| 2.1 Объекты исследования | 46 |
| 2.2 Кристаллическая структура и морфология..... | 47 |
| 2.2.1 Описание установок для РФА анализа..... | 47 |
| 2.2.2 Кристаллическая структура и фазовый состав боратов $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{VO}_3$ | 48 |
| 2.2.3 Кристаллическая структура и фазовый состав фосфатов $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{PO}_4$ | 48 |
| 2.2.4 Кристаллическая структура и фазовый состав ванадатов $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{VO}_4$ | 48 |
| 2.2.5 Морфология и размер частиц..... | 51 |
| 2.2.6 Рамановская спектроскопия | 56 |
| 2.3 Техника эксперимента по люминесцентной спектроскопии | 57 |
| 2.3.1 Описание установок для ВУФ-спектроскопии с использованием синхротронного излучения | 57 |

| | |
|--|------------|
| 2.3.1.1 Экспериментальная станция SUPERLUMI (DESY, г. Гамбург)..... | 57 |
| 2.3.1.2 Экспериментальная станция ЛОКУС (НИЦ «Курчатовский Институт») | 59 |
| 2.3.1.3 Описание установки для ВУФ люминесцентной спектроскопии | 60 |
| 2.3.2 Измерения люминесценции при возбуждении в области мягкого рентгеновского излучения | 61 |
| 2.3.3 Описание экспериментальных установок для рентгеновской и УФ-спектроскопии | 61 |
| 2.3.3.1 Экспериментальные установки для люминесцентной спектроскопии с рентгеновским источником излучения | 61 |
| 2.3.3.2 Описание установок для УФ люминесцентной спектроскопии | 62 |
| 2.3.3.3 Экспериментальная установка для люминесцентной спектроскопии с использованием электронной пушки | 64 |
| 2.4 Теоретические расчеты зонной $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{PO}_4$ | 64 |
| ГЛАВА 3. Люминесцентные свойства смешанных кристаллофосфоров боратов | 67 |
| 3.1 Кристаллическая структура и фазовый состав боратов $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{VO}_3:\text{RE}^{3+}$ (RE = Ce, Eu) | 67 |
| 3.2 Люминесцентные свойства беспримесных боратов | 67 |
| 3.2.1 Люминесценция при возбуждении в УФ и ВУФ диапазоне | 67 |
| 3.2.2. Люминесценция при высокоэнергетическом возбуждении..... | 75 |
| 3.2.3. Природа люминесценции беспримесных боратов | 78 |
| 3.3 Люминесцентные свойства боратов, активированных европием | 84 |
| 3.3.1 Спектры люминесценции $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{VO}_3:\text{Eu}^{3+}$ | 84 |
| 3.3.2 Спектры возбуждения люминесценции $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{VO}_3:\text{Eu}^{3+}$ | 85 |
| 3.4 Люминесцентные свойства боратов, активированных церием | 88 |
| 3.4.1. Спектры люминесценции $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{VO}_3:\text{Ce}^{3+}$ | 88 |
| 3.4.2 Спектры возбуждения люминесценции $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{VO}_3:\text{Ce}^{3+}$ | 89 |
| 3.4.3 Кинетики затухания люминесценции $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{VO}_3:\text{Ce}^{3+}$ | 91 |
| 3.4.4 Кривые термостимулированной люминесценции $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{VO}_3:\text{Ce}^{3+}$ | 94 |
| 3.4.5 Перенос энергии на центры свечения в боратах | 95 |
| 3.4.5.1 Серия смешанных кристаллофосфоров $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{VO}_3:\text{Eu}^{3+}$ | 95 |
| 3.4.5.2 Серия смешанных кристаллофосфоров $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{VO}_3:\text{Ce}^{3+}$ | 97 |
| Выводы к главе 3 | 99 |
| Глава 4. Люминесцентная спектроскопия смешанных кристаллофосфоров иттрий-лютециевых фосфатов | 101 |
| 4.1 Структурные свойства смешанных кристаллофосфоров $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{PO}_4$ | 101 |

| | |
|---|-----|
| 4.1.1 Кристаллическая структура $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{PO}_4$ | 101 |
| 4.2 Люминесцентные свойства беспримесных фосфатов | 103 |
| 4.2.1. Спектры люминесценции и возбуждения люминесценции $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{PO}_4$ | 103 |
| 4.2.2 Кинетики затухания люминесценции $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{PO}_4$ | 107 |
| 4.3 Люминесцентные свойства смешанных кристаллофосфоров $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{PO}_4:\text{Ce}^{3+}$ | 108 |
| 4.3.1 Спектры люминесценции серии $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{PO}_4:\text{Ce}^{3+}$ | 108 |
| 4.3.2 Кинетики затухания люминесценции серии $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{PO}_4:\text{Ce}^{3+}$ | 111 |
| 4.3.3 Спектры возбуждения люминесценции $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{PO}_4:\text{Ce}^{3+}$ | 113 |
| 4.4 Люминесцентные свойства смешанных кристаллофосфоров фосфатов, активированных европием | 116 |
| 4.4.1 Спектры люминесценции $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{PO}_4:\text{Eu}^{3+}$ | 116 |
| 4.4.2 Спектры возбуждения люминесценции серии $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{PO}_4:\text{Eu}^{3+}$ | 118 |
| 4.5 Температурные зависимости свечения смешанных фосфатов | 121 |
| 4.7 Термостимулированная люминесценция смешанных фосфатов | 125 |
| 4.8 Модификация зонной структуры в $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{PO}_4$ | 131 |
| Выводы к главе 4 | 134 |
| Глава 5. Люминесцентные и структурные свойства смешанных кристаллофосфоров иттрий-лютециевых ванадатов | 136 |
| 5.1 Структурный анализ смешанных кристаллофосфоров $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{VO}_4$ | 136 |
| 5.2 Рамановская спектроскопия ванадатов | 140 |
| 5.3 Люминесцентные свойства ванадатов | 142 |
| 5.3.1 Спектры люминесценции смешанных кристаллофосфоров $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{VO}_4$ | 142 |
| 5.3.2 Температурные зависимости интенсивности люминесценции ванадатов | 146 |
| 5.3.3 Спектры возбуждения люминесценции ванадатов | 149 |
| 5.4 Термостимулированная люминесценция иттрий-лютециевых ванадатов | 152 |
| Выводы к главе 5 | 156 |
| ЗАКЛЮЧЕНИЕ | 158 |
| Список литературы | 163 |

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

АЛЭ – автолокализованный экситон

ВЗ – валентная зона

ЗП – зона проводимости

ЗЗ – запрещенная зона

РЗЭ – редкоземельные элементы

СИ – синхротронное излучение

ТСЛ – термостимулированная люминесценция

УФ – ультрафиолет

ВУФ – вакуумный ультрафиолет

ИК – инфракрасный

e-h пары – электронно-дырочные пары

РДФ – рентгendifракционный

СЭМ – сканирующий электронный микроскоп

ППЗ – полоса с переносом заряда

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность исследований

Неорганические соединения на основе сложных оксидов находят широкое применение в качестве люминесцентных материалов в различных областях повседневной жизни, например, таких как медицина, безопасность, фундаментальная физика, освещение [1-4]. Большие усилия прилагаются учеными разных стран для улучшения свойств существующих и поиска новых материалов. Создание кристаллов с улучшенными люминесцентными и сцинтилляционными характеристиками невозможно без знаний об их электронной и кристаллической структурах, а также об особенностях процессов переноса энергии возбуждения к центрам люминесценции. Помимо этого, улучшение характеристик люминофоров требует детального исследования природы центров свечения, а также присутствующих дефектов, которые неизбежно образуются в процессе синтеза. Дефекты обычно препятствуют переносу энергии на центры свечения, что приводит к уменьшению светового выхода кристаллов.

Создание смешанных кристаллофосфоров на основе уже исследованных перспективных соединений, является одним из способов контроля, изменения, а в ряде случаев и улучшения люминесцентных и сцинтилляционных свойств. Смешанные кристаллы, или твердые растворы замещения, образуются при наличии в растворе ионов одинакового заряда, имеющих достаточно близкую величину ионного радиуса. С изменением относительной концентрации замещаемых ионов происходит изменение физических характеристик материала. Как правило, изменение характеристик происходит по линейному закону [5]. Таким образом, одним из преимуществ смешанных кристаллофосфоров является возможность постепенного изменения свойств, а также получения соединений с заданными свойствами. Например, изменение ширины запрещенной зоны в смешанных кристаллофосфорах позволяет уменьшать негативное влияние на люминесцентные свойства точечных дефектов, которые, как правило, формируют дискретные энергетические уровни в запрещенной зоне. Эти уровни могут захватывать свободные носители заряда, и тем самым замедлять или препятствовать процессу переноса энергии на центры свечения, что негативно сказывается на люминесцентных свойствах. Например, для кристаллов $\text{Lu}_3(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x})\text{O}_{12}$, было показано, что постепенное замещение Al^{3+} ионами Ga^{3+} приводит к уменьшению ширины запрещенной зоны и перекрытию энергетических уровней дефектов с электронными

состояниями дна зоны проводимости, что позволяет уменьшить уровень послесвечения люминесценции Ce^{3+} [6, 7].

Однако некоторые свойства смешанных кристаллофосфоров, такие как световой выход люминесценции, могут изменяться нелинейно. В последние несколько лет для целого ряда смешанных кристаллофосфоров было показано увеличение светового выхода по сравнению с таковым для соединений, составляющих такой кристалл. Например, увеличение выхода показано для $(\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x})\text{AlO}_3:\text{Ce}$ [8], $\text{Y}_3(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x})_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ [9], $(\text{Lu}_x\text{Gd}_{1-x})_2\text{SiO}_5:\text{Ce}$ [10], $(\text{Lu}_x\text{Sc}_{1-x})\text{BO}_3:\text{Ce}$ [11], $(\text{Lu}_x\text{Gd}_{1-x})_3(\text{Al}_y\text{Ga}_{1-y})_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ [12], $\text{BaBr}:\text{Eu}$ [13], $\text{Zn}_x\text{Mg}_{1-x}\text{WO}_4$ [14].

Предполагается, что наблюдаемый эффект может быть связан с уменьшением расстояния разлета между термализованными генетическими электрон-дырочными парами. Возможными причинами ограничения разлета может служить образование кластеров в смешанных кристаллах [15], ускорение термализации за счет увеличения количества ветвей энергетических зон [16] или локализация уже термализованных носителей заряда в локальных энергетических ямах, возникающих на дне зоны проводимости (ЗП) и/или потолке валентной зоны (ВЗ) [17].

Влияние на изменение светового выхода смешанных кристаллофосфоров может оказывать также целый ряд других эффектов, возникающих при замещении одного катиона другим. Среди возможных эффектов следует выделить возможное появление нескольких фаз, изменение влияния конкурирующих безызлучательных каналов релаксации (например, ловушек), а также упомянутое выше смещение электронных состояний дна ЗП и потолка ВЗ. В кристаллах с примесными центрами свечения смещение электронных состояний зон может также сопровождаться смещением энергетических уровней активатора в запрещенной зоне. Совокупное влияние перечисленных факторов может оказывать существенное влияние на процессы переноса энергии к центрам свечения, приводить к сложным зависимостям светового выхода от относительной концентрации катионов замещения и требует комплексных исследований.

Для изучения влияния совокупности эффектов на процессы переноса энергии к центрам свечения и формирование светового выхода нами были выбраны три серии смешанных кристаллофосфоров на основе сложных оксидов, а именно боратов, фосфатов и ванадатов с катионами замещения иттрия и лютеция. Кристаллическая структура данных фосфатов и ванадатов принадлежит к одной и той же пространственной группе $I41/amd$ [18], в то время как борат лютеция LuBO_3 , может

кристаллизоваться как в фазе ватерита, так и кальцита [11, 19]. При этом электронная структура фосфатов и ванадатов существенно отличается. Если в случае широкозонных фосфатов и боратов дно ЗП формируется электронными состояниями катионов замещения Y и Lu [20, 21], то в случае LuVO₄ и YVO₄ уровни катионов располагаются намного выше дна ЗП [22], которое сформировано электронными состояниями V.

Необходимо отметить, что кристаллы боратов, фосфатов и ванадатов иттрия и лютеция, которые являются составляющими смешанных кристаллофосфоров, предложенных к исследованию, являются перспективными или уже зарекомендовавшими себя фосфорами. Например, фосфаты обладают как превосходными люминесцентными свойствами, так и высокой химической, термической и радиационной стойкостью [23-30], что позволяет использовать их в сцинтилляционных детекторах, в рентгенографии, в плазменных панелях, люминесцентных лампах [24, 31-36]. Ванадаты не менее привлекательны благодаря своим электронным, оптическим и люминесцентным свойствам, а также химической и радиационной стабильности [37-41]. Ванадат иттрия YVO₄ является одним из самых известных представителей этой группы. Более 50 лет назад YVO₄:Eu³⁺ нашел применение в качестве красного фосфора для цветного телевидения и в ртутных лампах высокого давления [42-44]. При легировании Nd³⁺ или Tm³⁺ ванадат иттрия зарекомендовал себя в качестве перспективного лазерного кристалла [45,46]. Беспримесный YVO₄ также представляет интерес благодаря широкой области прозрачности от 400 нм до 5 мкм и сильного двулучепреломления, что делает его привлекательным для применения в изоляторах, циркуляторах и поляризаторах [45,46]. Кристалл LuVO₄ впервые был удачно выращен только в 1996 г. и предложен для использования в качестве поляризатора, благодаря высокому коэффициенту пропускания в диапазоне от видимой до ИК области [47].

Использование смешанных кристаллофосфоров может представлять интерес также для решения проблемы двухфазности в боратах, препятствующей росту объемных монокристаллов. Так, частичное замещение катиона Lu катионом Sc позволило получить однофазные смешанные кристаллы Lu_xSc_{1-x}BO₃ со структурным типом кальцита, которые уже могут быть выращены в виде объемных монокристаллов [11, 19]. Заинтересованность в получении кристаллов таких боратов связана с применением их в разных областях благодаря интенсивной люминесценции при легировании их атомами РЗЭ [48]. Например, (Y,Gd)BO₃:Eu³⁺ используется в плазменных панелях благодаря эффективному преобразованию УФ излучения в видимый свет [49, 50], Li₆Re(BO₃)₃:Ce (Re=Gd, Y, Lu) нашел применение в нейтронных детекторах для систем безопасности

[51]. Наиболее интересным соединением с точки зрения использования в сцинтилляционных детекторах является $\text{LuVO}_3:\text{Ce}$ [11, 24, 52-54.]. Интерес к этому соединению обусловлен уникальным набором характеристик, таких как высокая плотность кристалла ($\rho \sim 7.2 \text{ г/см}^3$), связанная с наличием лютеция, хорошая радиационная стойкость, а также высокий световой выход (до 30000 фот/МэВ) и быстрое время затухания сцинтилляций ($\tau \sim 10^{-8}$ сек) [11]. Несмотря на то, что пока не удалось вырастить чистый борат лютеция в виде объемных монокристаллов из-за фазового перехода при охлаждении [24], в ряде работ были предложены различные методы использования поликристаллического бората лютеция для регистрации высокоэнергетического излучения, например, в виде сцинтилляционных пленок [52-54].

Основные цели и задачи работы

Основной целью диссертационной работы является определение влияния кристаллической структуры, длины разлета носителей заряда, создаваемых при поглощении фотонов, особенностей электронной структуры на люминесцентные свойства, а также на процессы переноса энергии возбуждения на центры люминесценции в неактивированных и активированных ионами Eu^{3+} или Ce^{3+} кристаллофосфорах $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{VO}_3$, $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{PO}_4$, и $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{VO}_4$.

Для достижения цели работы были решены следующие **задачи**:

1. Синтезировать смешанные кристаллофосфоры боратов, фосфатов и ванадатов, как номинально беспримесных, так и активированных ионами Ce^{3+} или Eu^{3+} . Изучение влияния отжига на формирование смешанных кристаллофосфоров.
2. Методами рентгенодифракционного (РДФ) анализа и рамановской спектроскопии исследовать кристаллическую структуру и фазовый состав смешанных кристаллофосфоров в зависимости от относительной концентрации катионов замещения.
3. Методами люминесцентной спектроскопии в УФ-ВУФ и рентгеновском диапазонах, в том числе с использованием синхротронного излучения (СИ), провести исследование процессов переноса энергии на центры собственного и примесного свечения в широком диапазоне температур.
4. Провести исследование изменения параметров ловушек от концентрации катионов замещения в смешанных кристаллофосфорах на основе анализа кривых термостимулированной люминесценции (ТСЛ)

Основная методика исследования

Для исследований диссертационной работы в основном использовался метод люминесцентной спектроскопии при возбуждении в УФ-, ВУФ-, а также рентгеновского диапазонов, в том числе с использованием СИ. Были получены и проанализированы спектры фото- и рентгенолюминесценции и спектры возбуждения фотолюминесценции, а также кинетики затухания фотолюминесценции, температурные зависимости рентгенолюминесценции и кривые ТСЛ. Для фазового и структурного анализа использовался метод РДФ и рамановской спектроскопии. Морфология смешанных кристаллофосфоров исследовалась с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Химический состав смешанных кристаллофосфоров ванадатов был подтвержден методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии.

Научная новизна работы определяется результатами, большинство из которых получено впервые. В частности, впервые систематически исследованы структурные и люминесцентные свойства серий твердых растворов замещения $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{VO}_3$, $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{PO}_4$ и $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{VO}_4$ с $0 \leq x \leq 1$ как чистых, так и активированных Се или Еu. Впервые по данным термостимулированной люминесценции и спектрам возбуждения люминесценции продемонстрировано изменение электронной структуры люминофоров $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{PO}_4$ с изменением x . Впервые показано, что в сериях твердых растворов максимальный выход собственной и активаторной люминесценции может наблюдаться при разных значениях x .

Научная и практическая значимость работы работы состоит в возможности использования полученных результатов для улучшения свойств уже используемых люминофоров и сцинтилляторов посредством создания смешанных кристаллофосфоров на их основе, а также для разработки новых соединений на основе смешанных кристаллофосфоров.

Достоверность результатов обеспечивается использованием современного оборудования, применением обширного комплекса методов при исследовании выбранных систем, включающих структурные методы, люминесцентную спектроскопию при возбуждении в широкой спектральной области от ультрафиолета до рентгена, а также применение люминесцентной спектроскопии с наносекундным временным разрешением. Результаты измерений и их анализ обсуждались с ведущими

специалистами университета Клод Бернар Лион-1 (Франция), Тартуского университета (Эстония), Вроцлавского университета (Польша).

Личный вклад автора в получении представленных результатов заключается в самостоятельном синтезе одной из серий образцов, проведении большинства измерений, в анализе и интерпретации результатов измерений, подготовке публикаций, представлении материалов диссертации на конференциях.

На защиту выносятся следующие **положения**:

1. Смешанные кристаллофосфоры фосфатов и ванадатов кристаллизуются в структурном типе ксенотима, смешанные бораты - в структурном типе ватерита с наличием дополнительной кальцитовой фазы, начиная с $x = 0.5$ для $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{VO}_3:\text{Ce}^{3+}$ и с $x = 0.75$ для $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{VO}_3:\text{Eu}^{3+}$. Содержание кальцитовой фазы составляет не более 5%. Параметры кристаллической решетки смешанных кристаллофосфоров боратов, фосфатов и ванадатов линейно уменьшаются с увеличением значения x .
2. Полосы собственной люминесценции в неактивированных $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{VO}_3$ при 260 нм и в $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{VO}_4$ при 450 нм связаны со свечением автолокализованных экситонов, полосы при 290, 350, 450 нм в $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{VO}_3$ связаны с центрами свечения, сформированными с участием дефектов кристаллической структуры.
3. Ширина запрещенной зоны для $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{VO}_3$ составляет 7.5-7.8 эВ, для $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{PO}_4 \sim 8.6$ -8.9 эВ; для $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{VO}_4 \sim 3.5$ -3.6 эВ.
4. Зависимость интенсивности люминесценции Eu^{3+} в $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{VO}_4:\text{Eu}^{3+}$ от x обусловлена ограничением длины разлета генетически связанных электронов и дырок.
5. Ширина запрещенной зоны $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{PO}_4$ растет с увеличением x за счет смещения электронных состояний дна зоны проводимости.

Апробация работы и публикации

По теме диссертации опубликовано 16 научных работ, их них 3 - статьи в реферируемых журналах. Результаты работы были представлены на российских и международных конференциях: 5^{ая} молодежная конференция «Инновационные аспекты фундаментальных исследований по актуальным проблемам физики», Москва, Россия, 2011; международная конференция «Ломоносовские чтения», Москва, Россия, ноябрь 2011 г.; международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых

«Ломоносов», Москва, Россия, апрель 2011 и 2012 гг.; 3^{ья} международная конференция «Инженерия сцинтилляционных материалов и радиационные технологии» (ИСМАРТ 2012), Дубна, Россия, ноябрь 2012 г.; International Conference Functional Materials and Nanotechnologies (FM&NT), Tartu, Estonia, April 2013, Riga, Latvia, September 2014; International conference on Advanced Scintillation Materials ASM2013, Kharkov, Ukraine, September, 2013; 17th International Conference on Luminescence and Optical Spectroscopy of Condensed Matter (ICL2014), Wroclaw, Poland, July 2014; 9th International Conference on Luminescent Detectors and Transformers of Ionizing Radiation (LUMDETR 2015), Tartu, Estonia, September 2015; 6th International Conference on Excites States of Transition Elements (ESTE 2016), Polanica-Zdroj, Poland, August 2016.

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения и списка литературы. Объем работы составляют 176 страниц текста, включающих 88 рисунков, 11 таблиц и 164 ссылки на литературу.

Глава 1. Литературный обзор

1.1 История развития кристаллофосфоров

Среди многообразия люминесцентных материалов особое место занимают неорганические кристаллические люминофоры. Сцинтилляторы на их основе обладают рядом неоспоримых преимуществ, которые позволяют использовать их в различных сферах науки и техники.

На рисунке 1.1 представлена история развития неорганических сцинтилляторов. Первые соединения, использовавшиеся для преобразования высокоэнергетического излучения в видимый свет – вольфрамат кальция и сульфид цинка использовались в виде поликристаллов и положили начало развитию сцинтилляционных материалов. Интерес к сцинтилляторам резко повысился после изобретения фотоэлектронного умножителя (1940 год). Одними из первых были открыты кристаллы NaI:Tl и CsI:Tl. В 1948 г. NaI:Tl произвел революцию в области гамма-спектроскопии.

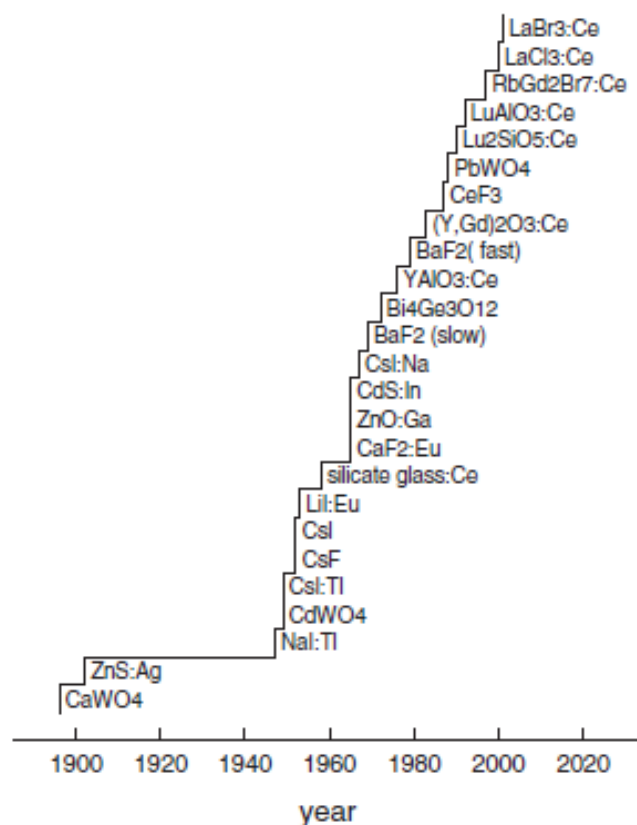


Рисунок 1.1 История открытия неорганических сцинтилляторов [55].

Легкий рост кристаллов NaI:Tl, низкая стоимость производства и высокое энергетическое разрешение обеспечили этому сцинтиллятору коммерческий успех. Не

менее популярным сцинтиллятором является CsI:Tl. Он обладает более высоким световым выходом и плотностью (65000 фот/МэВ, 4.51 г/см³), чем NaI:Tl (38000 фот/МэВ, 3.67 г/см³), более прочный, но также и слегка гигроскопичный [56].

Дальнейшее развитие сцинтилляционных материалов определялось конкретными научными и прикладными задачами. Так, сцинтилляторы могут использоваться для нейтронных детекторов, однако, для этого они должны обладать исключительно высоким поперечным сечением для нейтронных реакций. Например, кристаллы CdWO₄, Gd₂SiO₅:Ce и LiI(Eu) способны захватывать нейтроны и создавать гамма-лучи, которые впоследствии могут быть преобразованы в электроны или рентгеновское излучение. LiI(Eu) может быть использован как для гамма-спектроскопии, так и для регистрации тепловых нейтронов. Однако этот сцинтиллятор гигроскопичен и обладает световым выходом всего лишь 35% от NaI:Tl [56].

Позже стали использоваться еще более плотные кристаллы, с высокой тормозной способностью, такие как BGO (Bi₄Ge₃O₁₂) (7,13 г/см³) и PWO (PbWO₄) (8,28 г/см³). Они также чрезвычайно прочные, негигроскопичные, дешевые и обладают низким уровнем послесвечения, что позволяет использовать их в компьютерной томографии и физике высоких энергий. Недостатком этих сцинтилляторов является их низкий световой выход (BGO – 8200 фот/МэВ, PWO – 400 фот/МэВ) и высокие показатели преломления (BGO – 2,15, PWO₄ – 2,2) [55]. Тем не менее они обладают высокой радиационной стойкостью (BGO (10⁵ -10⁶ рад), PbWO₄ (>2*10⁶ рад)) и, наряду с CsI(Tl) (10⁷ рад), применяются в калориметрах для ядерной физики и физики высоких энергий [57].

Интегральный выход такого сцинтиллятора, как YAlO₃:Ce слабо зависит от температуры и это делает возможным использование его в экстремальных температурных условиях (в системах непрерывного контроля, стального проката, скважинных измерениях в геологии, спектрометрии α -частиц, в космических исследованиях и т.д.) [2].

В последние 20 лет становятся очень популярными сцинтилляторы с активатором Ce³⁺. Дело в том, что время затухания люминесценции иона Ce³⁺ мало и составляет порядка 17-60 нс, в отличие от, например, иона Tl⁺ в NaI — 230 нс. Оксиды, активированные церием, как правило, обладают высоким световым выходом и разрешающей способностью, что делает их перспективными для применения в оборудовании для медицинской диагностики (компьютерная томография, позитронно-эмиссионная томография, и т.д.). В последние десятилетия активно ведется исследование хлоридов, бромидов, йодидов, активированных церием. В начале 21 века были открыты

$\text{LaCl}_3:\text{Ce}$ (54000 ± 5000 фот/МэВ) и $\text{LaBr}_3:\text{Ce}$ ($5,3 \text{ г/см}^3$, 75000 ± 7000 фот/МэВ), последний из которых является одним из самых ярких из известных коммерчески доступных сцинтилляторов. Исследования показывают, что световой выход $\text{LuI}_3:\text{Ce}$ может достигать 98000 фот/МэВ, однако его разрешающая способность при этом хуже, чем у $\text{LaBr}_3:\text{Ce}$ [58]. Все эти сцинтилляторы обладают высокой анизотропией, прочностью, гигроскопичностью и в дальнейшем могут найти активное применение в медицинских или космических исследованиях.

Люминесцентные материалы на основе боратов также широко применяются как в науке, так и в повседневной жизни. Например, $\text{Li}_6\text{Re}(\text{BO}_3)_3:\text{Ce}$ ($\text{Re}=\text{Gd}, \text{Y}, \text{Lu}$) используется в нейтронных детекторах для систем безопасности [51, 59], а BiB_3O_6 может применяться в качестве матрицы для твердотельных лазеров или как материал для сцинтилляционных детекторов [60]. $(\text{Y}, \text{Gd})\text{BO}_3:\text{Eu}^{3+}$ обычно используется в плазменных панелях, так как может эффективно преобразовывать УФ излучение в видимый свет [49, 50]. $\text{YVO}_3:\text{Eu}^{3+}$ требуется для производства плазменных дисплеев и ртутных ламп [61]. $\text{LuVO}_3:\text{Ce}$, известен как материал для сцинтилляционных детекторов.

Фосфаты с тетрагональной структурой обладают не только превосходными люминесцентными свойствами, но и высокой химической, термической и радиационной стойкостью [23-30, 36], что позволяет использовать их в сцинтилляционных детекторах - $\text{LnPO}_4:\text{Re}^{3+}$ ($\text{Ln} = \text{Y}, \text{Lu}$; $\text{Re} = \text{Nd}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$) [32, 33, 35], в рентгенографии [24], в плазменных панелях - $\text{YPO}_4:\text{Tb}$ [62.], в люминесцентных лампах - $\text{LaPO}_4:\text{Ce}^{3+}$ [31].

Среди ванадатов тетрагональной структуры YVO_4 является одним из самых известных представителей своей группы. Более 50 лет назад $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ нашел применение в качестве коммерческого красного люминофора для цветного телевидения и в ртутных лампах высокого давления. [42-44]. При активировании ванадата иттрия ионами Dy^{3+} он становится перспективным белым люминофором, благодаря комбинации желтого (${}^4\text{F}_{9/2}-{}^6\text{H}_{13/2}$) и синего (${}^4\text{F}_{9/2}-{}^6\text{H}_{15/2}$) свечения Dy^{3+} [37].

Таким образом, кристаллофосфоры на основе боратов, фосфатов и ванадатов являются перспективными люминесцентными материалами, а некоторые представители этих групп уже нашли применение в науке и технике в качестве сцинтилляторов, рентгено и катодолуминофоров, лазерных кристаллов.

1.2 Смешанные кристаллы (твердые растворы замещения)

Конечное число известных химических элементов вынуждает искать новые перспективные люминесцентные материалы среди соединений, обладающих все более сложным химическим составом. Создание смешанных кристаллофосфоров, или твердых растворов замещения, — один из возможных путей поиска новых материалов с необходимым и уже известным набором свойств. Под твердыми растворами замещения понимают кристаллические фазы переменного состава, в которых замещающие атомы занимают эквивалентные замещаемым атомам позиции в общей кристаллической решетке. При этом для успешного замещения катионов должны выполняться следующие правила Голдшмидта: ионные радиусы замещаемых элементов должны отличаться не более, чем на 15 %; заряд замещаемых ионов может отличаться на единицу, если электронейтральность достигается путем парного замещения. Также Вегардом было эмпирически обнаружено, что есть линейная зависимость между параметрами кристаллической структуры и составом твердого раствора замещения, в котором замещающие друг друга атомы или ионы распределены произвольно [5].

Преимущество создания смешанного кристалла заключается в возможном изменении его физических, механических, или электронных свойств по сравнению с составляющими его кристаллами. Такие изменения определяются в первую очередь сверхструктурой, которая образуется в результате перехода твердого раствора из высокотемпературного состояния в низкотемпературное в процессе синтеза [63]. Высокотемпературное состояние представляет собой однородный твердый раствор, в котором замещаемые атомы хаотическим образом распределены по узлам кристаллической решетки. Такой раствор является неупорядоченным. Вероятность заполнения любого узла решетки определенным типом атомов в таком состоянии имеет постоянное значение. При понижении температуры происходит фазовое превращение, в результате которого кристаллическая решетка неупорядоченного раствора разбивается на несколько неэквивалентных подрешеток, каждая из которых формирует упорядоченную фазу. Таким образом, фазовые превращения в твердых растворах, или формирование упорядоченной фазы, могут рассматриваться как результат перераспределения атомов между различными подрешетками. При этом, если перераспределение происходит в масштабах, соизмеримых с межатомными расстояниями, то образуется упорядоченная фаза. Такое разбиение кристаллической решетки неупорядоченного раствора на несколько подрешеток возможно в связи с тем,

что вероятности заполнения узлов различаются для различных подрешеток и равны для одной и той же подрешетки. Подрешетка в данном случае - это решетка, которая содержит несколько кристаллографически эквивалентных узлов. Эти упорядоченные фазы, возникающие в результате разбиения решетки неупорядоченного кристалла, обычно называют сверхструктурами.

В случае же, если перераспределение атомов происходит в масштабах, существенно превышающих межатомные расстояния, происходит распад однородного твердого раствора на две и более упорядоченных фазы, отличающихся друг от друга составом, образуются так называемые кластеры. Если размеры этих кластеров превышают несколько постоянных решетки, то они могут проявляться в виде отдельных максимумов на дифрактограмме. Если же их размеры малы, такие кластеры (нанокристаллы в кристаллической матрице) могут быть обнаружены только по рассеянию излучения (Рамановскому рассеянию видимого света, малоугловому рассеянию рентгеновских лучей или нейтронов) [64]. В этом случае говорят о ближнем расслоении твердого раствора, в результате чего происходит упорядочивание фазы.

Предположение о возможности существования упорядоченной фазы впервые была высказана Тамманом в 1919 г. Однако подробное исследование этого явления стало возможным только с использованием методов рентгеноструктурного анализа и началось несколько позже в работах Бейна (1923), Йохансона и Линде (1925) и др. [63] Рентгеноструктурные исследования и по сей день остаются наиболее используемыми и точными методами исследования кристаллической структуры и фазового состава материалов.

На данный момент лучше всего изучены твердые растворы металлов (сплавы). Ближний порядок в кристаллических сплавах возникает в определенном интервале температур и приводит к изменению физических и механических свойств. [63]. Например, в сплаве X20H80 (нихром) было обнаружено как аномальное повышение электросопротивления, так и изменение прочностных характеристик. Ближнее упорядочение, как правило, наблюдается только в сплавах с нестехиометрическим составом таким как, например, Ni-20%Cr [65]. Эффект возрастания электросопротивления при образовании ближнего порядка объясняется зависимостью длины свободного пробега электрона от концентрации компонентов сплава.

Предполагается, что аналогичный эффект может наблюдаться в смешанном кристалле при возникновении ограничения расстояния между термализованными носителями зарядов e и h , следствием которого будет увеличение интенсивности

свечения. Этот эффект уже наблюдался в ряде смешанных кристаллофосфоров, таких как перовскиты $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{AlO}_3:\text{Ce}$ [66], бораты $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{BO}_3:\text{Ce}$ [67-69], силикаты $(\text{Lu},\text{Gd})_2\text{SiO}_5:\text{Ce}$ [10], гранаты $\text{Y}_3(\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x)_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ [9], вольфрамиты $\text{Zn}_x\text{Mg}_{1-x}\text{WO}_4$ [14]. Более того, такое поведение не зависит от типа кристаллической структуры и наблюдается как в катионных, так и анионных смешанных кристаллах [16]. На данный момент нет четкого объяснения предполагаемого уменьшения расстояния между носителями заряда. Предложено несколько идей, объясняющих этот эффект.

Первая из них связана с увеличением числа фононных ветвей в смешанных кристаллах [16]. Однако эффект увеличения количества фононных мод не играет значительную роль, если смешанный кристалл имеет много атомов в элементарной ячейке, в частности, это кристаллы с окси-анионным комплексом или сложные иодиды, типа SrI_2 .

Другой причиной может служить образование кластеров в результате ближнего упорядочивания твердого раствора, что наблюдается в случае сплавов. На границах такого кластера будет создаваться потенциальный барьер для разделенных e и h , возникающих в результате поглощения квантов возбуждающего излучения. Это приводит к уменьшению вероятности выхода за границы кластера и, как следствие, уменьшается среднее расстояние разлета между носителями заряда. В результате этого увеличивается вероятность их попадания на центры свечения путем последовательного захвата или через предварительное формирование экситона и, как следствие, приводит к увеличению светового выхода.

Изменения в электронной структуре смешанных кристаллофосфоров по сравнению с чистыми компонентами также считают возможной причиной ограничения расстояний между термализованными e и h . В том случае, если дно ЗП или потолок ВЗ в основном формируются состояниями катионов замещения, возможна локализация термализованных носителей в пространственных энергетических флуктуациях на границах энергетических зон [17]. Эффект схематически представлен на рисунке 1.2. При этом излучательная рекомбинация будет эффективной только в случае, если расстояние между генетическими e - h парами сравнимо с радиусом Онсагера [16].

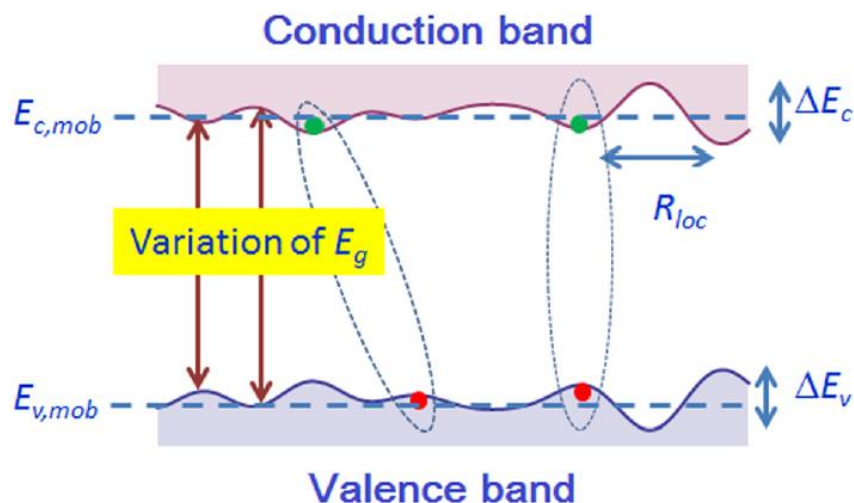


Рисунок 1.2. Схема флуктуации энергетической структуры в смешанном кристалле [17].

Помимо увеличения интенсивности люминесценции смешанные кристаллы позволяют решить проблему роста кристаллов, связанную с фазовыми переходами. Это свойство описано, например, в работе [11]. Была исследована зависимость структурных характеристик твердых растворов ортоборатов лютетия и скандия, активированных церием $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{BO}_3:\text{Ce}$ от отношения Lu/Sc. Определено, что кальцитовая фаза LuBO_3 может быть стабилизирована, когда отношение $n(\text{Sc})/n(\text{Sc}+\text{Lu}) > 10\%$. В работе подробно рассмотрены корреляционные соотношения молярной концентрации скандия и лютетия в матрице, а также люминесцентные механизмы. Основываясь на требованиях устойчивой фазовой структуры, лучшей люминесцентной эффективности, наивысшей плотности разумное соотношение $n(\text{Sc})/n(\text{Sc}+\text{Lu})$ и $n(\text{Sc})/n(\text{RE})$ должны быть в диапазонах 30%-50% и 0.3%-0.5% соответственно. Показано, что интенсивность рентгенолюминесценции вырастает для твердых растворов по сравнению с боратами скандия и лютетия. Модифицированная структура твердого раствора $(\text{Lu}_{0.5}\text{Sc}_{0.5})_{0.995}\text{Ce}_{0.005}\text{BO}_3$ была выбрана для выращивания монокристалла. Интенсивность люминесценции твердого раствора, вызванная рентгеновским излучением, может достигать 27% от стандартного кристалла $\text{LYSO}:\text{Ce}$ со временем затухания около 20 нс. Следовательно, твердые растворы боратов являются многообещающим сцинтиллятором для детекторов рентгеновского или гамма излучения.

1.3 Структурные свойства боратов

1.3.1 Кристаллическая структура боратов LuVO_3 и YVO_3

Бораты с химической формулой REVO_3 (RE - РЗЭ) принадлежат к классу тройных оксидов, которые содержат анионные группы с сильной внутриатомной ковалентной связью. В зависимости от размера катиона, бораты РЗЭ кристаллизуются в арагонитовой (катионы La - Nd), ватеритовой (Gd – Yb, Y) или кальцитовой (Lu, Sc) структурных типах, а также в их модификациях [70]. Некоторые бораты могут кристаллизоваться сразу в нескольких структурных типах. Однако определить к какому именно типу относится тот или иной борат является очень сложной задачей. Главным образом сложность точного определения кристаллической структуры этих соединений заключается в слабой рассеивающей способности атомов бора и кислорода рентгеновским излучением.

Одним из представителей кальцитовой структуры является борат лютеция. Это соединение обладает пространственной группой $R\text{-}3\text{c}$. Лютеций имеет координационное число шесть, расстояние Lu – O составляет 2.24 ангстрема. Анион представлен в виде плоской группы VO_3 с расстоянием между В и О 1.37 ангстрем (рисунок 1.3(б)) [20]. Однако при этом LuVO_3 выделяется из общего ряда соединений боратов кальцитового типа. Это связано с тем, что он может кристаллизоваться как в кальцитовой, так и ватеритовой структуре. В интервале температур от 1300-900 $^\circ\text{C}$ кристаллизация происходит в фазе кальцита, а вот выше 1310 $^\circ\text{C}$ и ниже 900 $^\circ\text{C}$ LuVO_3 имеет высокотемпературную и низкотемпературную структура ватеритового типа, соответственно [50].

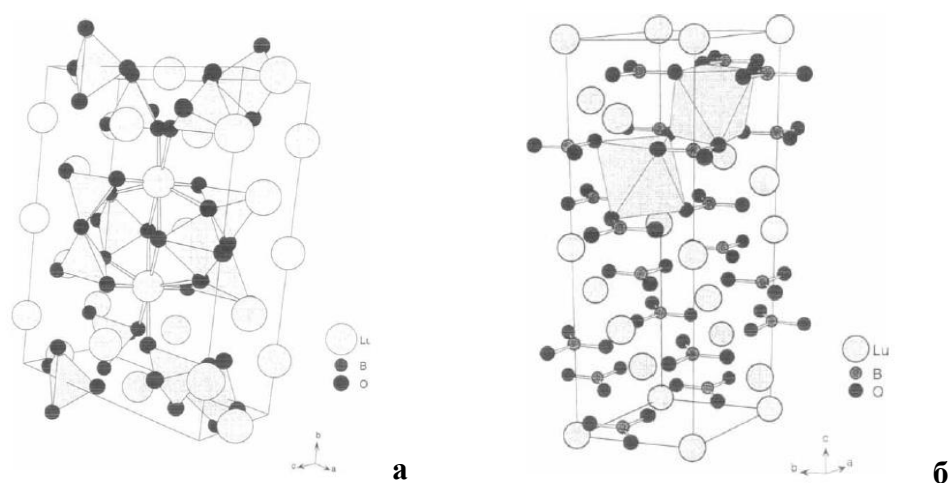


Рисунок 1.3 (а) Ватеритовая структура LuVO_3 , (б) кальцитовая структура LuVO_3 [20].

Ватеритовую структуру боратов будем рассматривать на примере YBO_3 , поскольку он может существовать только в единственной фазе. К сожалению, понять, что именно представляет из себя ватерит, пока невозможно. Литературные данные по координации атомов иттрия в борате иногда противоречивы. Одним из первых этой проблемой занялся Брэдлей [71]. Он предположил, что ватеритовая форма бората принадлежит пространственной группе $R-6c2$, когда атомы металла координированы 6 или 12 атомами кислорода. Однако в дальнейшем исследования Моргана и др. привели к выводу о том, что все атомы металла координированы 8 атомами кислорода [72]. Правда, Морган не установил при этом пространственную группу данных боратов, но привел атомные координаты для полной элементарной ячейки. Эти координаты хорошо описывают пространственную группу $Rnma$ [20, 73]. Еще спустя несколько десятилетий результаты исследования Л. Ли и др. привели к новым выводам относительно пространственной группы ватеритового типа, которые были опубликованы в работе [70]. В этой работе Л. Ли, изучив соответствующую литературу, привели 6 наиболее вероятных типов ватеритовой структуры, см. таблицу 1.1. Для исследования ими был выбран $YBO_3:Eu$. В результате различных экспериментов (ИК, ЯМР и др.) наиболее вероятными оказались структуры №3 и №6. Однако не удалось получить достаточное разрешение люминесцентных спектров, чтобы различить эти структуры. В связи с этим необходим был новый метод, позволяющий уточнить структуру боратов ватеритового типа. Один из таких методов был предложен также в работе [70]. Суть метода в том, что на основе сравнения экспериментальных энергий полосы с переносом заряда в $YBO_3:Eu$

Таблица 1.1. Кристаллографические параметры и ссылки на литературу для YBO_3 [70].

| Структура | Пространственная группа | Координационный номер катиона | Координационный номер бора | Литература |
|-----------|-------------------------|-------------------------------|----------------------------|------------|
| 1 | $R6_3/mmc$ | 6 | 3 | [72] |
| 2 | $R6_3/mcm$ | 6 | 3 | [73] |
| 3 | $R6c2$ | 6 и 12 | 4 | [74] |
| 4 | $R6_3/m$ | 8 | 4 | [75] |
| 5 | $R32$ | 8 | 4 | [75] |
| 6 | $C2/c$ | 8 | 4 | [76] |

с предсказанными энергиями для каждой из вероятных пространственных групп может быть определена пространственная структура $YVO_3:Eu$. Было установлено, что YVO_3 кристаллизуется в моноклинной кристаллической системе с пространственной группой $C2/c$, так как только для этой пространственной группы экспериментальные значения хорошо согласуются с теоретическими.

1.3.2 Электронная структура боратов $LuVO_3$ и YVO_3

Расчет структуры энергетических зон боратов иттрия и лютеция проводился в работах [20, 73]. По мнению авторов этих работ, для ватеритовой структуры YVO_3 характерны треугольники из тетраэдров VO_4 , которые связаны вершинами, так что находящиеся в вершинах тетраэдров атомы кислорода участвуют в формировании сразу двух комплексов VO_4 . Среднее расстояние в тетраэдре В – О составляет 1.52 ангстрема. Возможный вариант данной структуры представлен на рисунке 1.3(а) [20]. Электронная структура показана на рисунке 1.4. Валентная зона YVO_3 при этом разделена на одну широкую и две узкие подзоны (рисунок 1.4(а)). Верхняя часть валентной зоны состоит преимущественно из $2p$ состояний кислорода, которые слабо гибридизированы с состояниями бора. На дне зоны проводимости YVO_3 находится узкая отщепленная подзона, сформированная в основном $4d$ состояниями Y. Выше по энергиям расположена основная часть зоны проводимости, которая сформирована электронными состояниями иттрия с некоторым вкладом электронных состояний бора. С возрастанием энергии гибридизация электронных состояний иттрия и бора возрастает.

Для $LuVO_3$, кристаллизующегося в структурном типе ватерита в глубине валентной зоны появляются $4f$ состояния лютеция (рисунок 1.4(б)). Вблизи дна зоны проводимости доминируют электронные состояния $5d - Lu$, которые, однако, не формируют отщепленную подзону. Несвязывающие состояния бора появляются в зоне проводимости при энергиях выше 10 эВ. Таким образом, электронные состояния бора не принимают заметного участия в формировании как дна зоны проводимости, так и потолка валентной зоны. Поэтому можно предположить, что дырочная компонента экситона в боратах иттрия и лютеция, локализована на состояниях $2p - O$, тогда как электронная – на d состояниях катиона. Отметим, что d – состояния иттрия на дне зоны проводимости более локализованы по сравнению с состояниями лютеция и формируют узкую отщепленную подзону на дне зоны проводимости. Борат лютеция в структуре кальцита сильно отличается от такового в структуре ватерита (рисунок 1.3(в)). Ширина валентной зоны составляет около 6 эВ.

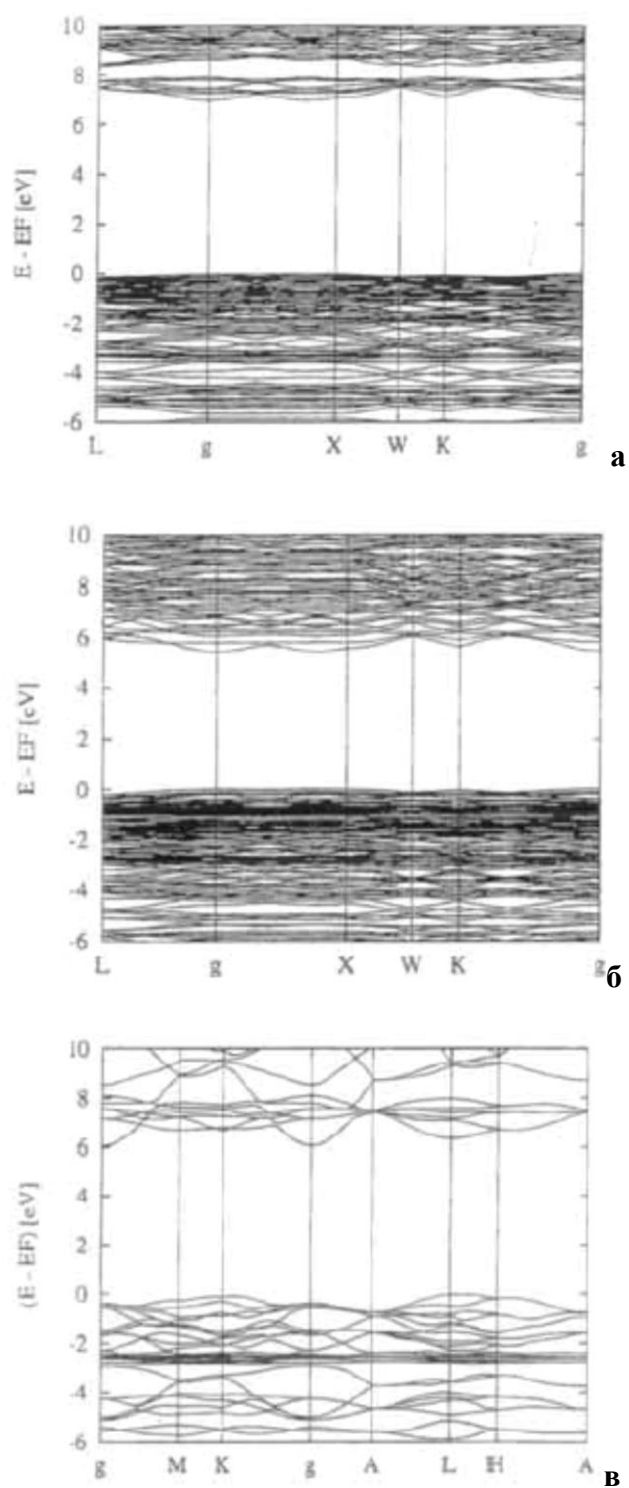


Рисунок 1.4 Зонная структура YBO_3 (а) и LuBO_3 (б) в структурном типе ватерита, LuBO_3 (в) в структурном типе кальцита E_F - энергия ферми соответствует нулю энергетической шкалы [20].

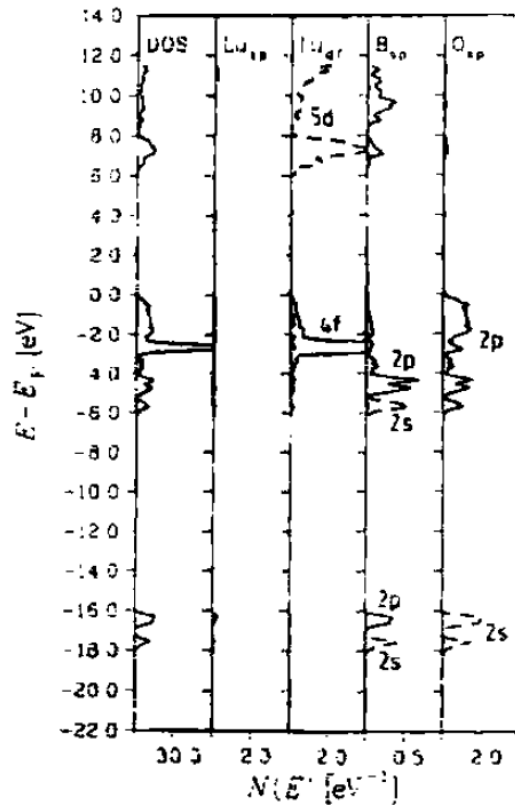


Рисунок 1.5. Парциальная плотность состояний LuVO_3 в структурном типе кальцита. Энергия Ферми соответствует нулю энергетической шкалы [20].

На рисунке 1.5 представлена парциальная плотность состояний (ППС) для LuVO_3 в структурном типе кальцита. Существование $4f$ -состояния лютеция в валентной зоне приводит к появлению на графике ППС (рисунок 1.5) пика на 2,6 эВ ниже потолка валентной зоны. Аналогичное проявление $4f$ -Lu наблюдается и в структуре ватерита LuVO_3 . Первый пик в зоне проводимости на графике ППС (рисунок 1.5) является гибридом $5d$ состояний Lu и несвязывающих состояний бора. Таким образом, нижележащие состояния зоны проводимости данных боратов связаны с d состояниями катионов. Предполагается, что эти состояния могут быть более локализованными, что, возможно, приведет к локализации горячих электронов, уменьшая тем самым приповерхностные потери при межзонном возбуждении [20, 73].

1.4 Люминесцентные свойства боратов

1.4.1 Собственная люминесценция боратов

Собственная люминесценция боратов представляет интерес для исследования, несмотря на то, что они демонстрируют высокоинтенсивную люминесценцию в результате легирования их РЗЭ. Для ряда оксидов было показано, что наличие и интенсивность собственной люминесценции оказывает влияние на эффективность переноса энергии возбуждения на центры люминесценции примеси церия. Например, для кристаллов ортосиликата и пиросиликата лютеция, активированных ионами церия, было показано, что температурное тушение собственной люминесценции приводит к одновременному усилению цериевой люминесценции [77]. Для $\text{ScVO}_3:\text{Ce}$ установлено, что полосы поглощения примеси церия перекрываются с собственной люминесценцией бората [78]. В результате происходит тушение собственной люминесценции и изменяется время высвечивания люминесценции, что связывается с процессом переноса энергии возбуждения от регулярной решетки кристалла на центры примесного свечения. В работе [79] предполагается, что наличие и интенсивность собственного свечения в ряде случаев позволяет оценить выход сцинтилляций, так как центры собственного свечения являются промежуточными состояниями при переносе энергии к центрам свечения церия. Таким образом, исследование свойств собственной люминесценции в ряду боратов представляет интерес для разработки новых сцинтилляционных материалов.

В неактивированных боратах обычно наблюдается ряд полос люминесценции при возбуждении в УФ, вакуумном УФ (ВУФ) и рентгеновском диапазонах [2, 80-82]. В УФ области может наблюдаться одна или несколько полос собственной люминесценции (рисунок 1.6), тогда как в длинноволновой области наблюдаемые полосы приписываются свечению дефектов. Собственная люминесценция, как правило, приписывается свечению автолокализованного экситона (АЛЭ). В литературе приводятся некоторые данные по люминесценции неактивированных боратов иттрия и лютеция. Так, в работе [50] показано, что в неактивированном YVO_3 при 80 К наблюдается люминесценция с максимумом 4,7 эВ, а также слабая полоса свечения в видимом диапазоне (2-3 эВ). В работе предполагается, что центром УФ свечения является внутрианонный экситон на VO_4^{5-} комплексе.

Рентгенолюминесценция беспримесного LuVO_3 исследовалась в работе [83] при комнатной температуре. Наблюдалась широкая полоса с максимумом при 360 нм (3,44

эВ). Авторами предполагается, что данная полоса является собственной, хотя определенного вывода о природе центра свечения сделано не было. В другой работе для $\text{LuVO}_3:\text{Ce}$ при рентгеновском возбуждении, помимо свечения Ce^{3+} , наблюдалась слабая полоса люминесценции в области 200-350 нм, приписанная свечению АЛЭ [84]. Таким образом, насколько нам известно, люминесцентные свойства неактивированных боратов иттрия и лютетия мало изучены.

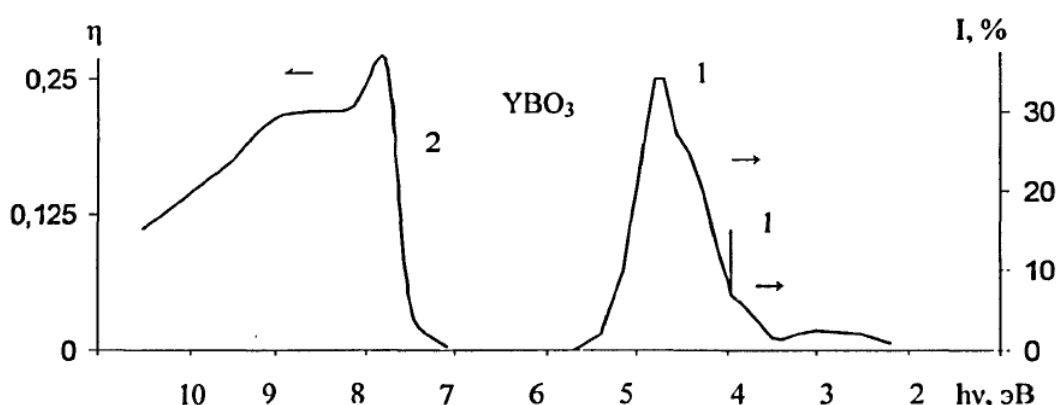


Рисунок 1.6. Спектры люминесценции (1) при $E_{\text{возб.}}=8.4$ эВ и возбуждения люминесценции (2) YVO_3 [50].

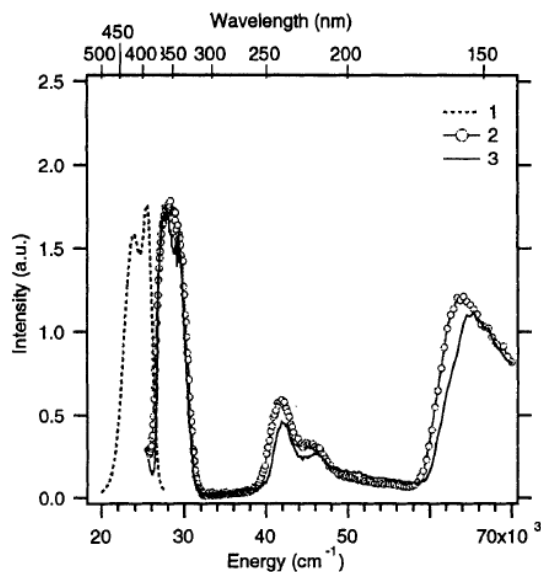
1.4.2 Люминесценция боратов, активированных ионами Ce^{3+}

Люминесцентные свойства боратов лютетия, активированных ионами Ce^{3+} и кристаллизующихся в фазах кальцита и ватерита, были ранее исследованы в работах [85, 86.]. На рисунке 1.7(а) показано, что наличие церия в обеих фазах приводит к эффективной флюоресценции в ближней УФ области. Спектр люминесценции состоит из двух полос, обусловленных спин-орбитальным расщеплением церия ($5d - 4f$). Спектр возбуждения люминесценции представлен в виде трех неразрешенных полос в области 28000 см^{-1} и двух в области $42000-46000 \text{ см}^{-1}$, соответствующих $4f - 5d$ (t_2) и $4f - 5d$ (e) переходам. Энергетическое расщепление $d=15660 \text{ см}^{-1}$ между этими двумя группами полос характеризует силу кристаллического поля в приближении кубической структуры.

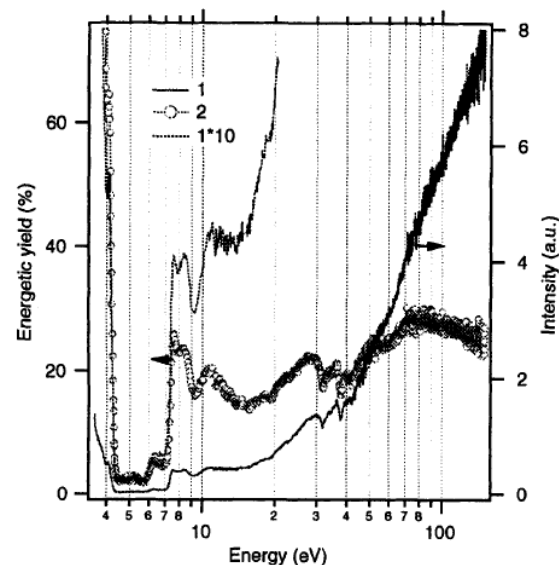
Для кальцитовой структуры спектры люминесценции LuVO_3 аналогичны спектрам бората лютетия со структурным типом ватерита. Однако в них наблюдается сдвиг полос в высокоэнергетическую область, при этом увеличивается расстояние между

уровнями ϵ и t , что отражает рост кристаллического поля. Спектр возбуждения люминесценции LuVO_3 (рисунок 1.7(б)) показывает быстрое увеличение интенсивности флюоресценции выше 7 эВ, вызванной формированием экситонов, которые могут переносить свою энергию к иону церия. Для высокоэнергетического возбуждения вероятность создания экситонов уменьшается и уже преобладает создание разделенных электронно-дырочных пар, а энергия передается примесным ионам через перенос заряда с участием последовательного захвата дырки и электрона пары. В данном случае этот процесс очень эффективен, поскольку интенсивность флюоресценции примерно постоянна в диапазоне от 7.5 – 15 эВ за экситонным пиком. После 17 эВ интенсивность флюоресценции увеличивается снова из-за фотонного умножения с участием релаксации на глубоких дырках, через Оже процессы и на горячих электронах через неупругое электрон - электронное рассеяние. Вблизи 31.8 эВ и 37.8 эВ в спектре наблюдаются провалы, соответствующие резонансному возбуждению основного уровня $5p \text{Lu}^{3+}$, для которого общее число возбуждений уменьшается, так как доминирующим является процесс Оже релаксации остовных дырок. Энергетический выход может быть вычислен путем деления интенсивности сигнала в спектре возбуждения флюоресценции на энергию фотонов. Калибровка была проведена, используя квантовую эффективность измерений под действием УФ возбуждения. Выход примерно постоянен и составляет около 20% для активированных ионом Се боратов кальцитового типа. Это соответствует световому выходу примерно 75000 фот/МэВ для гамма - возбуждения. На самом деле выход был переоценен, но все равно является очень высоким, благодаря эффективному переносу энергии от электрон - дырочных пар на легирующий ион.

Анализ кинетик затухания люминесценции осуществлялся для разных энергий возбуждения. Под действием прямого возбуждения $5d$ локализованных возбужденных состояний, затухание чисто экспоненциально. Времена затухания составляют 29 и 24 нс для Се в ватеритовом и кальцитовом соединениях соответственно. Возбуждение в экситонном пике приводит к примерно таким же кинетикам, указывающим на эффективный перенос энергии на люминесцентные центры без дополнительных временных задержек. Для высокоэнергетического возбуждения затухание уже не является экспоненциальным и имеет очень длительную компоненту, в ряде случаев в кинетиках появляется разгорание. Это явление часто наблюдается во многих сцинтилляционных материалах. Такое изменение кинетик приводит к изменению механизма передачи энергии, который подразумевает появление разделенных электрон



а



б

Рисунок 1.7. (а) Спектр люминесценции при $T=300$ К (1) ($\lambda_{\text{возб}}=355$ нм), спектр возбуждения люминесценции при $T=300$ К (2) ($\lambda_{\text{люм}}=430$ нм) и при $T=32$ К (3) ($\lambda_{\text{люм}}=430$ нм) $\text{LuVO}_3:\text{Ce}$ в фазе ватерита; (б) спектр возбуждения люминесценции (1) и энергетический выход (2) $\text{LuVO}_3:\text{Ce}$ в фазе кальцита ($\lambda_{\text{люм}}=380$ нм) при $T=300$ К [85].

- дырочных пар. Захват дырки ионом Ce^{3+} может быть замедлен автолокализацией дырок валентной зоны, которая замедляет их мобильность или захватом дырки другим дефектом [85].

Люминесцентные свойства бората иттрия, активированного ионом Ce^{3+} , исследовались в работе [87]. В спектре люминесценции при возбуждении в УФ области ($\lambda_{\text{возб}}=365$ нм) наблюдалось две полосы с максимумами при 389 и 416 нм (рисунок 1.8(а)). Эти полосы соответствуют $5d - {}^2F_J$ ($J=7/2, 5/2$) переходам в ионе Ce^{3+} . Основное состояние 2F_J расщепляется на дублет ${}^2F_{7/2}$ и ${}^2F_{5/2}$ из-за спин-орбитального взаимодействия. Спектр возбуждения люминесценции представлен тремя полосами при 246, 354, 362 нм, которые соответствуют переходам из основного состояния в Ce^{3+} на уровни состояния $5d$. При возбуждении в УФ области наблюдается перекрытие полос спектров возбуждения люминесценции и люминесценции. Это может приводить к переносу энергии между ионами Ce^{3+} . В спектре возбуждения люминесценции при возбуждении в ВУФ области наблюдается две широкие полосы при 160 нм и 256 нм (рисунок 1.8(б)). Последний пик может быть приписан f-d переходам в Ce^{3+} . Полоса же 160 нм характеризуется межзонными переходами в борате иттрия. С увеличением

концентрации активатора от 1% до 4% наблюдался сдвиг полос люминесценции в длинноволновую область, при этом уменьшалась интенсивность люминесценции, что связано с концентрационным тушением.

При исследовании люминесцентных свойств серии твердых растворов $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{BO}_3:\text{Ce}$ [69] наблюдали рост люминесценции, максимум которой достигался при $x=0.2$. Также было обнаружено, что увеличение концентрации Sc приводит к сужению запрещенной зоны $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{BO}_3:\text{Ce}$. Для $\text{Lu}_{0.8}\text{Sc}_{0.2}\text{BO}_3:\text{Ce}$ дополнительно исследовалась зависимость люминесцентных свойств от концентрации Ce^{3+} . Вплоть до 2% содержания Ce^{3+} в твердом растворе наблюдался рост интенсивности люминесценции, но, начиная с 3%, происходило концентрационное тушение и интенсивность люминесценции падала.

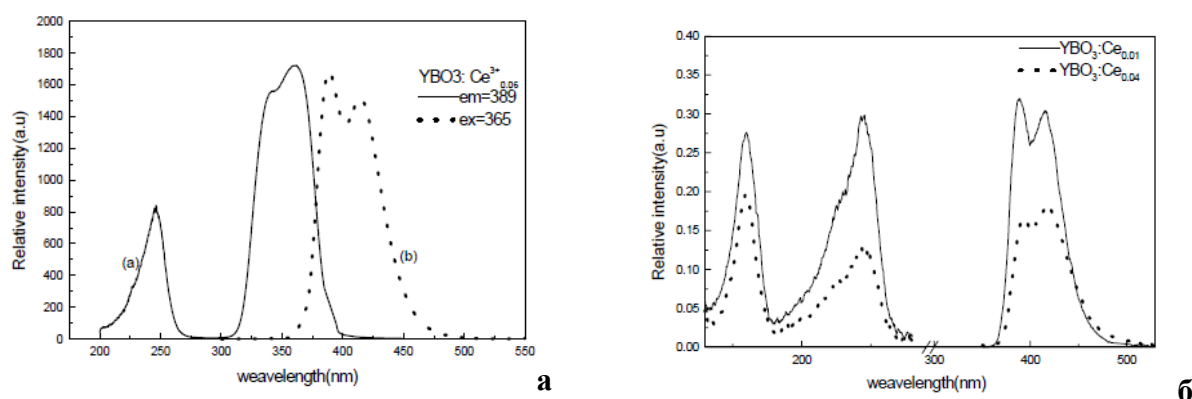


Рисунок 1.8 (а) Спектр возбуждения люминесценции в УФ области (а) и спектр люминесценции (б) $\text{YBO}_3:\text{Ce}^{3+}$, (б) спектр возбуждения люминесценции ($\lambda_{\text{люм}}=389$ нм) и спектр люминесценции ($\lambda_{\text{возб}}=160$ нм) в ВУФ области $\text{YBO}_3:\text{Ce}^{3+}$, $T=300$ К [87].

1.4.3 Люминесценция боратов, активированных ионами Eu^{3+}

Анализ известных к настоящему времени литературных данных, приведенных в работе [50], позволил установить, что спектральный состав излучения и соотношение интенсивности полос излучения иона Eu^{3+} в ортоборатах РЗЭ зависит от следующих факторов: кристаллической решетки матрицы, позиционной симметрии РЗ иона, количества кристаллографических позиций Eu^{3+} , искажений кристаллической решетки вокруг позиции Eu^{3+} , концентрации Eu^{3+} и от присутствия примесей. Некоторые бораты могут кристаллизоваться в разных фазах, как например, LuBO_3 . Учитывая

перечисленные выше факторы, можно заключить, что люминесцентные свойства бората лютетия в фазе кальцита и ватерита будут отличаться.

В работе [88] приводятся данные по люминесцентным свойствам ватеритового типа $\text{LuVO}_3:\text{Eu}^{3+}$. Люминесценция наблюдалась в области от 580 до 750 нм в виде группы узких полос, соответствующих $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_{0-4}$ переходам в тоне Eu^{3+} (рисунок 1.9(а)). Аналогичные результаты были получены и в работах [89, 90]. Структура спектра люминесценции ватеритового типа бората лютетия очень похожа на ватеритовый бората иттрия [91]. В обоих случаях главными являются переходы $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_1$ и $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_2$, их интенсивность выше, чем у переходов $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_0$ и $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_3$. В спектре люминесценции $\text{LuVO}_3:\text{Eu}^{3+}$ кальцитового типа (рисунок 1.9(б)) присутствует всего две полосы при 589,7 и 595,7 нм, которые приписываются $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_1$ переходам [88]. В работе [90] помимо этого наблюдается очень слабый пик при 610 нм, соответствующий $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_2$.

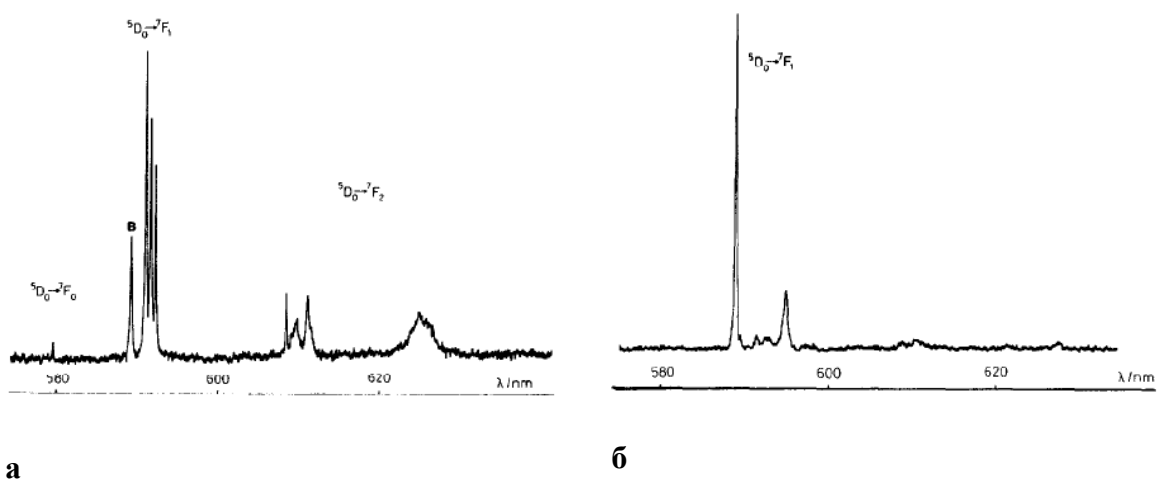


Рисунок 9. Спектр люминесценции ватеритового типа $\text{LuVO}_3:\text{Eu}^{3+}$ (а) и кальцитового типа $\text{LuVO}_3:\text{Eu}^{3+}$ (б), $T=77\text{ K}$ [88].

Спектр возбуждения люминесценции ватеритового типа $\text{LuVO}_3:\text{Eu}^{3+}$ состоит из серии узких полос различной интенсивности, соответствующих 4f-4f переходам, а также широкой полосы с переносом заряда ($\text{O}^{2-} - \text{Eu}^{3+}$) (рисунок 1.10(а)) [89, 90]. Положение последней в ватеритовой фазе (максимум при 230 нм) отличается от положения в кальцитовой фазе (при 240 нм). Сильный пик наблюдался при 395 нм, соответствующего $^7\text{F}_0 - ^5\text{L}_6$ переходу, и две чуть менее слабых линий на 525 нм и 536 нм ($^7\text{F}_0 - ^5\text{D}_1$). В кальцитовой фазе переходу $^7\text{F}_0 - ^5\text{D}_1$ соответствовала только одна полоса при 525 нм

(рисунок 1.10(б)). В спектре возбуждения люминесценции кальцитового типа $\text{LuVO}_3:\text{Eu}^{+3}$ число f-f переходов уменьшается, и наблюдается всего две серии полос, соответствующие переходам ${}^7\text{F}_0 - {}^5\text{D}_1$ и ${}^7\text{F}_0 - {}^5\text{L}_6$.

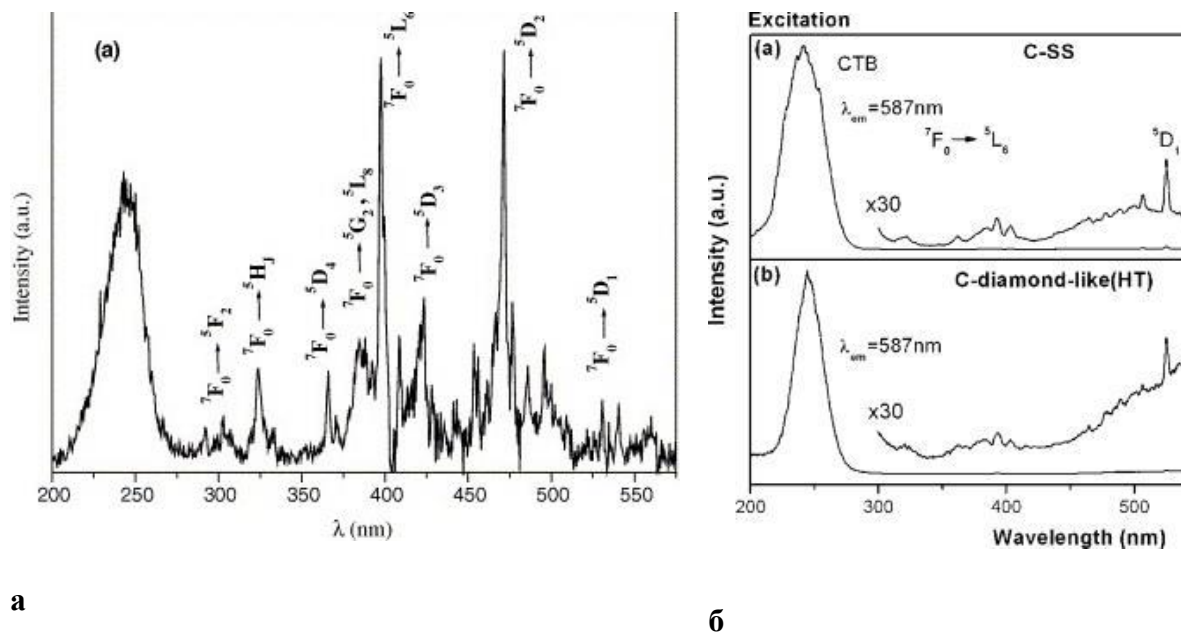


Рисунок 1.10. (а) Спектр возбуждения люминесценции $\text{LuVO}_3:\text{Eu}^{+3}$ в фазе вадерита ($\lambda_{\text{люм.}} = 591\text{ нм}$) и (б) $\text{LuVO}_3:\text{Eu}^{+3}$ в фазе кальцита (S-CC $\text{LuVO}_3:\text{Eu}^{+3}$ и C-diamond-like(HT) $\text{LuVO}_3:\text{Eu}^{+3}$ синтезированны разными способами), $T=300\text{ К}$ [89].

1.5 Структурные свойства фосфатов и ванадатов

Фосфаты и ванадаты, принадлежащие к классу соединений $\text{M}^{\text{III}}\text{AO}_4$ ($\text{M}^{\text{III}} = \text{Tb-Lu}$, Y и $\text{A} = \text{P, V}$) обладают структурным типом ксенотим, который изоструктурен циркону (ZrSiO_4). Такие соединения имеют тетрагональную структуру с пространственной группой $I41/amd$, $Z = 4$. [21, 92, 93]. Параметры элементарной ячейки для этих соединений приведены в таблице 1.2. Такая структура характеризуется тем, что каждый узел решетки, где располагается ион Y^{3+} или Lu^{3+} имеет D_{2d} группу симметрии. Каждый катион окружен 8 ионами O^{2-} , имеет две различных длины связи между катионом и кислородом, образуя при этом искаженный додекаэдр, [21, 93]. Оксидионные группы PO_4 представляют собой искаженный тетраэдр. На рисунке 1.11 показан эскиз тетрагональной структуры типа ксенотим на примере LuPO_4 (а) и YPO_4 (б).

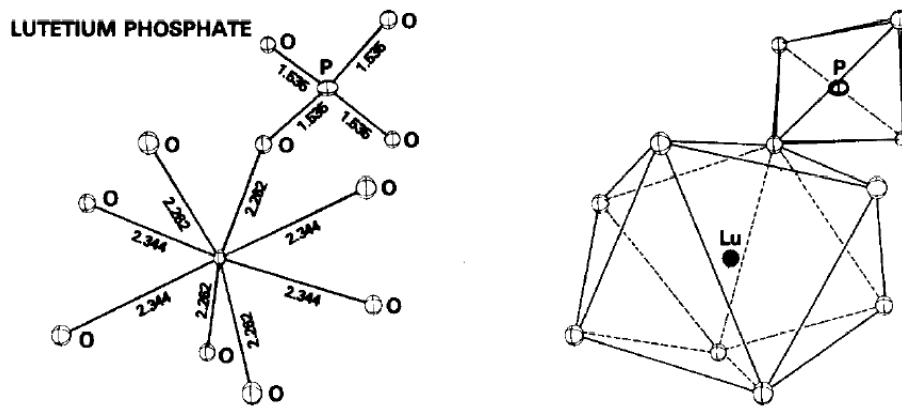
Таблица 1.2. Параметры элементарной ячейки для соединений $M^{III}AO_4$ ($M^{III} = Tb-Lu, Y$ и $A = P, V$).

| | a, Å | c, Å | литература |
|-------------------|--------|--------|------------|
| LuPO ₄ | 6.792 | 5.954 | [93] |
| YPO ₄ | 6.8817 | 6.0177 | [93] |
| LuVO ₄ | 7.0230 | 6.2305 | [94] |
| YVO ₄ | 7.12 | 6.29 | [95] |

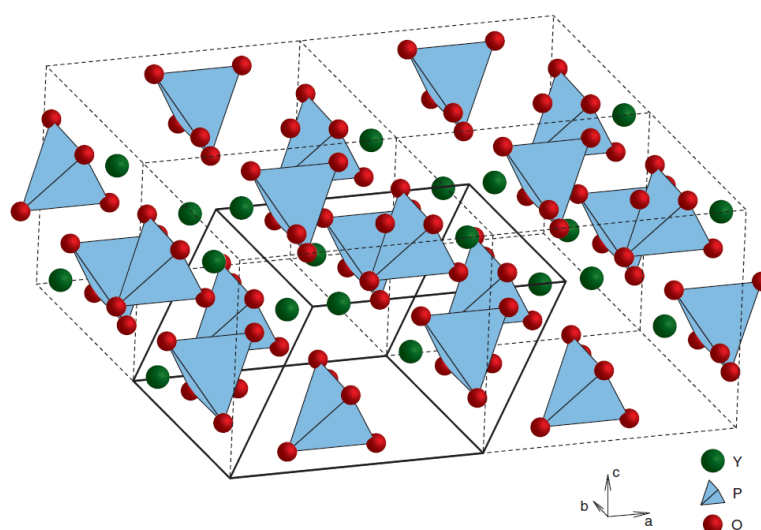
Согласно работе [29] данная структура остается стабильной при давлениях до 19 Гпа. Стоит отметить, что структура ксенотима в LuPO₄ также сохраняется при легировании 1% Ce³⁺, несмотря на то, что CePO₄ имеет моноклинную структуру типа монацит [97]. В работе [98] ванадат иттрия YVO₄, активированный 7 мол% Eu³⁺ сохраняет тетрагональную структуру беспримесного YVO₄.

Тип кристаллической структуры и фазовый состав также можно определить на основе анализа рамановских спектров, или спектров комбинационного рассеяния. Спектры комбинационного рассеяния получают при облучении образца светом определенной длины волны. Процесс неупругого рассеяния при взаимодействии света с исследуемым кристаллом, называется эффектом Рамана, или комбинационным рассеянием. Линии, наблюдаемые в спектрах комбинационного рассеяния несут информацию об энергии колебаний атомов исследуемого вещества и позволяют сделать вывод о структуре и химическом составе вещества [99]. Спектроскопия комбинационного рассеяния применялась для исследования структурных свойств YVO₄ и LuVO₄ в ряде работ [100-102].

Для тетрагональной структуры ванадатов с D_{4h} симметрией в рамановском спектре может проявляться до 12 активных мод. Согласно [100-102] для YVO₄ и LuVO₄ наблюдалось только 9 колебательных полос, положения которых приведены в таблице 1.3. Все моды можно условно разделить на «внутренние» и «внешние». «Внутренние» характеризуют колебания VO₄ комплекса, который имеет 4 внутренние моды ν_1, ν_2, ν_3 и ν_4 , соответствующие симметричному (ν_1, ν_2) и антисимметричному (ν_3, ν_4) растяжению и изгибу комплекса. К «внешним» модам относятся колебания, в которых задействованы одновременно катионы Lu/Y и VO₄ комплекс [101].



а



б

Рисунок 1.11. Элемент кристаллической структуры LuPO_4 [93] (а). Эскиз кристаллической структуры YPO_4 . Элементарная ячейка показана сплошной жирной линией [96] (б).

Таблица 1.3 Частоты (в см^{-1}) рамановских активных мод ванадатов иттрия и лютетия при комнатной температуре.

| | «Внутренние» моды | | | | | | | «Внешние» моды | | | | | Ссылки |
|-----------------|-------------------|------------|------------|------------|------------|------------|---------------|----------------|-------|-------|----------|-------|-----------|
| | $A_g(v_1)$ | $E_g(v_3)$ | $B_g(v_3)$ | $B_g(v_4)$ | $E_g(v_4)$ | $A_g(v_2)$ | $B_{2g}(v_2)$ | B_{1g} | E_g | E_g | B_{1g} | E_g | |
| YVO_4 | 891 | 840 | 817 | 489 | - | 379 | 260 | - | 260 | 162 | 157 | - | [101-102] |
| LuVO_4 | 901 | 847 | 826 | 493 | - | 382 | - | 261 | 251 | 158 | 114- | | [100] |

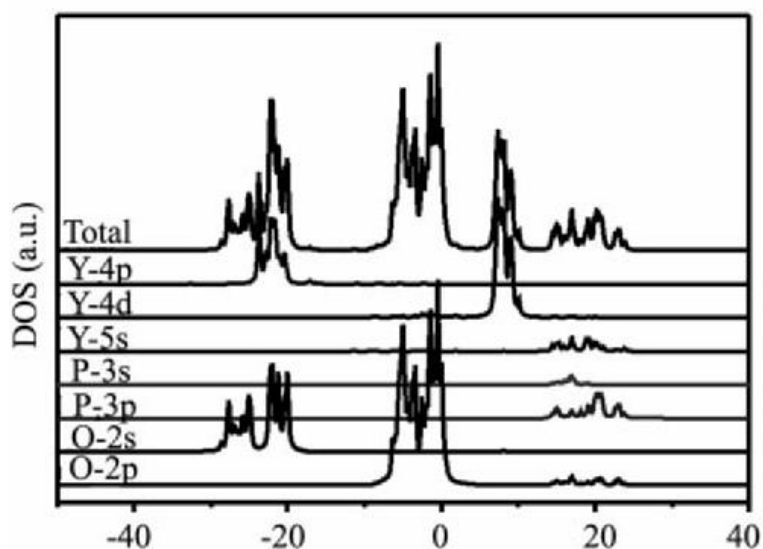


Рисунок 1.12. Полная и парциальная плотность состояний YPO_4 [21].

Несмотря на то, что фосфаты и ванадаты принадлежат структурному типу ксенотим, их электронная структура существенно отличается. Электронная структура YPO_4 исследована в работах [21, 18.]. На рисунке 1.12 приведена рассчитанная плотность электронных состояний для YPO_4 . Дно ЗП фосфата иттрия в основном формируется 4d состояниями Y, тогда как состояния 5s Y, 3s P и 3p P формируют ЗП в области 15-25 эВ. ВЗ формируется в основном 2p уровнями O, а верхние основные уровни формируются электронными состояниями 4p Y и 2s O. В случае YVO_4 потолок ВЗ в основном формируется 2p состояниями O, а дно ЗП — 3d состояниями V, в то время как электронные 4d состояниями Y располагаются выше и не оказывают существенного влияния на формирование дна ЗП [22].

1.6 Люминесцентные свойства фосфатов иттрия и лутеция

1.6.1 Люминесцентные свойства беспримесных фосфатов

Собственное свечение неактивированных фосфатов иттрия и лутеция было исследовано лишь в нескольких работах [103, 104], в связи с чем недостаточно информации для детального понимания природы центров люминесценции. Тем не менее существующие работы позволяют получить общее представление о люминесцентных свойствах неактивированных фосфатов, в частности о YPO_4 и LuPO_4 .

Спектр люминесценции неактивированного YPO_4 , как и в случае ScPO_4 , при $T=300$ К представляет собой две широкие полосы с максимумами при 240 нм и 400 нм (рисунок 1.13 (а)), при этом интенсивность люминесценции существенно слабее, чем у ScPO_4 [103]. Активация таких фосфатов РЗЭ приводит к тушению собственной люминесценции (см. пункт 1.6.2). Спектры возбуждения для YPO_4 показаны на рисунке 1.13 (б). Структура спектра возбуждения люминесценции зависит от длины волны регистрации люминесценции. Структура спектров возбуждения для наблюдаемых полос люминесценции отличается, что говорит о разной природе люминесценции этих полос. В YPO_4 , активированном Gd^{3+} , так же наблюдается структура из двух полос. Предполагается, что первая из них при 152 нм связана с поглощением энергии возбуждения матрицей YPO_4 . Эта полоса существенно интенсивнее для люминесценции, наблюдаемой при длинах волн от 280 нм, чем от 345 нм. При этом авторы приписывают обе наблюдаемые полосы в спектре возбуждения переходам между электронными состояниями матрицы YPO_4 .

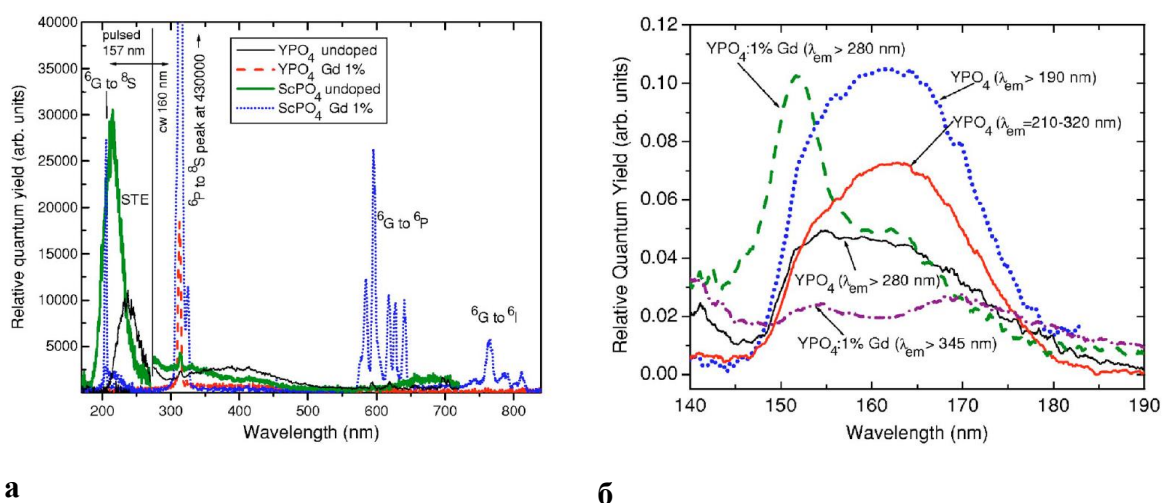


Рисунок 1.13. (а) Спектры люминесценции неактивированных YPO_4 и ScPO_4 , а также легированных Gd^{3+} и спектры возбуждения люминесценции YPO_4 и $\text{YPO}_4:\text{Gd}^{3+}$ (б).

Похожий спектр люминесценции YPO_4 при внутризонном возбуждении $\lambda_{\text{возб.}} = 168$ нм ($E_g \sim 8.6$ эВ (144 нм)) был зарегистрирован в работе [104], где наблюдалось две полосы с максимумами при 240 нм и 440 нм. Однако в этом случае природу люминесценции связывают не с собственным свечением матрицы, а с центрами, сформированными дефектами структуры в YPO_4 . При этом структура спектра люминесценции существенно не изменяется с температурой. При межзонном

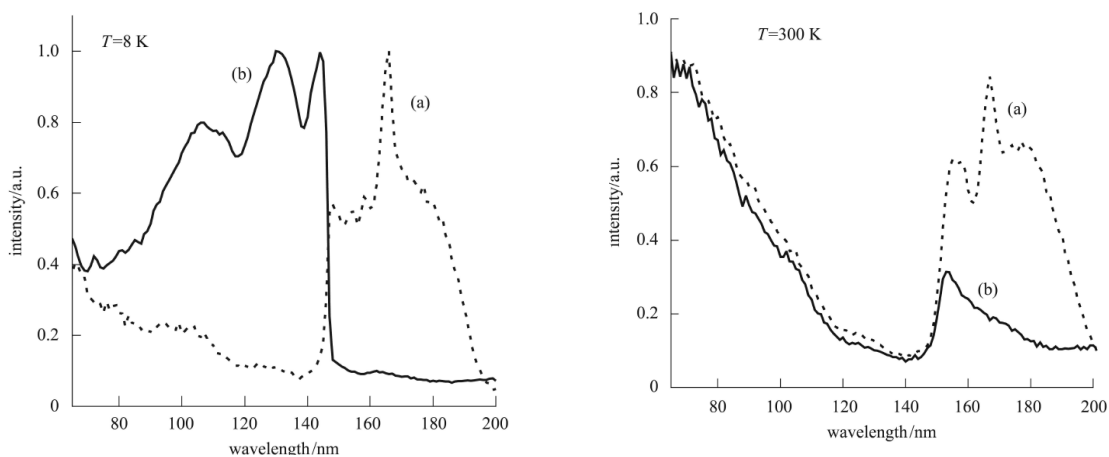


Рисунок 1.14. Спектры возбуждения люминесценции YPO_4 при $T=8$ К (справа) и $T=300$ К (слева), для $\lambda_{\text{люм.}}=240$ нм (а) и $\lambda_{\text{люм.}}=440$ нм (б).

возбуждении $\lambda_{\text{возб}}=120$ нм, наблюдается слабая полоса люминесценции при 245 нм как при 8 К, так и при 300 К. Вторая полоса наблюдалась при 425 нм и она существенно потушена при 300 К по сравнению с 8 К.

Спектры возбуждения для этих полос люминесценции приведены на рисунке 1.14. При низких температурах полоса люминесценции при 440 нм эффективнее возбуждается при энергиях, превышающих значение ширины запрещенной зоны, в то время как полоса при 240 нм наиболее эффективно возбуждается в области внутрицентрового возбуждения (рисунок 1.14). При 300 К не наблюдается существенных отличий в структуре спектра возбуждения люминесценции для полосы люминесценции при 240 нм, в то время как в спектре возбуждения полосы 440 нм появляется выраженный пик в области прозрачности кристалла при 150 нм.

1.6.2 Люминесцентные свойства фосфатов иттрия и лютетия, активированных ионами Ce^{3+} или Eu^{3+}

Люминесцентные свойства фосфатов $\text{YPO}_4:\text{Ce}^{3+}$ и $\text{LuPO}_4:\text{Ce}^{3+}$

Люминесцентные свойства фосфатов, активированных Ce^{3+} были исследованы в ряде работ [26-27, 97, 105-106]. Спектры люминесценции фосфатов лютетия и иттрия приведены на рисунках 1.15 и 1.16. Люминесценция $\text{YPO}_4:\text{Ce}^{3+}$ и $\text{LuPO}_4:\text{Ce}^{3+}$ в обоих случаях он имеет дублетную структуру в области 315 – 390 нм и связана со свечением

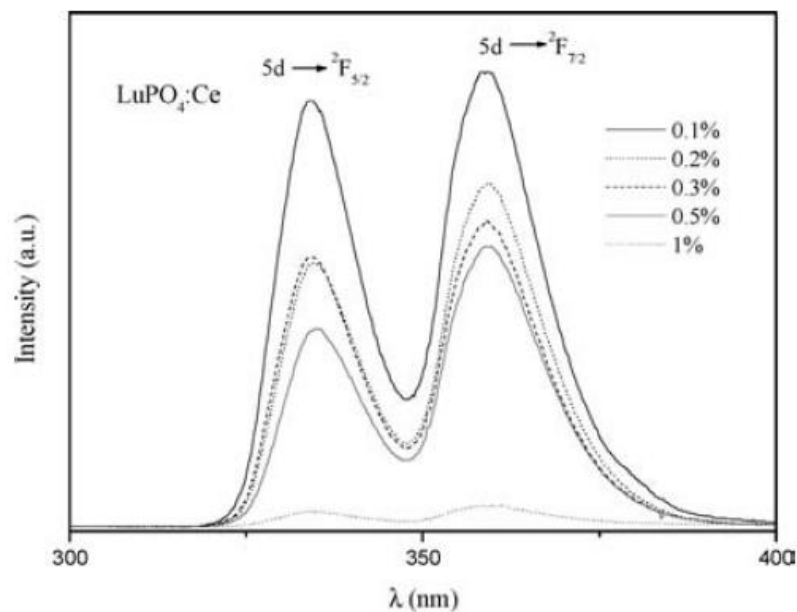


Рисунок 1.15. Спектры люминесценции при рентгеновском возбуждении $\text{LuPO}_4:\text{Ce}^{3+}$ для разной концентрации Ce^{3+} , $T=300$ К [97].

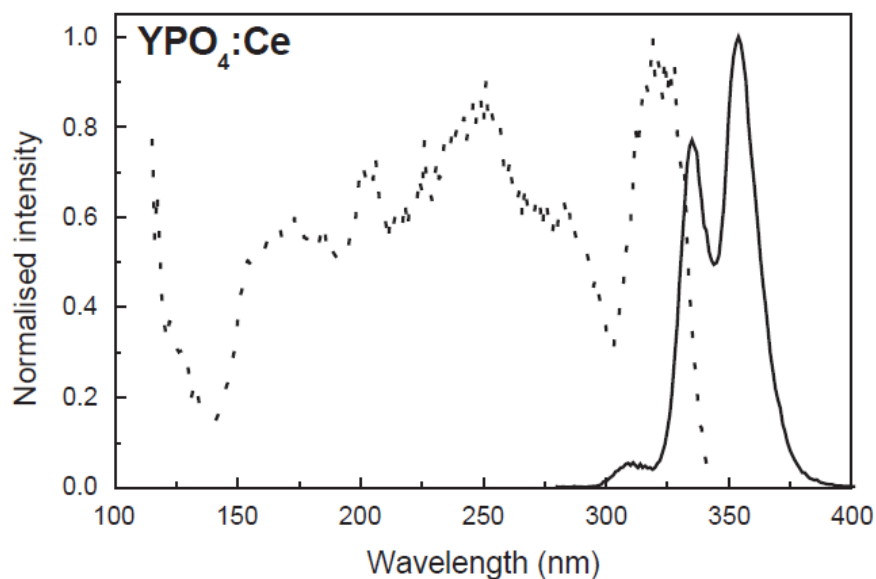


Рисунок 1.16. Спектр люминесценции при $\lambda_{\text{возб}} = 160$ нм (сплошная линия) и спектр возбуждения люминесценции (прерывистая линия) $\text{YPO}_4:\text{Ce}^{3+}$ при $T=300$ К [27].

иона Ce^{3+} , которое связано с электронным переходом между нижним возбужденным состоянием $5d_1$ и основными термами $2F_{5/2}$ и $2F_{7/2}$ в $4f$ конфигурации иона Ce^{3+} .

В работе [27] люминесценция $\text{YPO}_4:\text{Ce}^{3+}$ наблюдалась в области 290-390 нм. Помимо основного интенсивного дублета с максимумами при 334 нм и 355 нм, типичного для свечения Ce^{3+} , также была зарегистрирована низко интенсивная полоса

при 310 нм. Эта полоса наблюдалась также в беспримесном фосфате, поэтому авторы приписывают ее свечению дефектов кристаллической решетки.

Спектры возбуждения в области 120-350 нм для YPO_4 , активированного различными примесями, в том числе и Ce^{3+} показаны на рисунке 1.17. Наблюдаемые 5 полос связаны с f-d переходами между ${}^2F_{5/2}$ ($4f^1$) и 5d уровнями Ce^{3+} , расщепленными в результате спин-орбитального взаимодействия и воздействия кристаллического поля с симметрией D_{2d} [26].

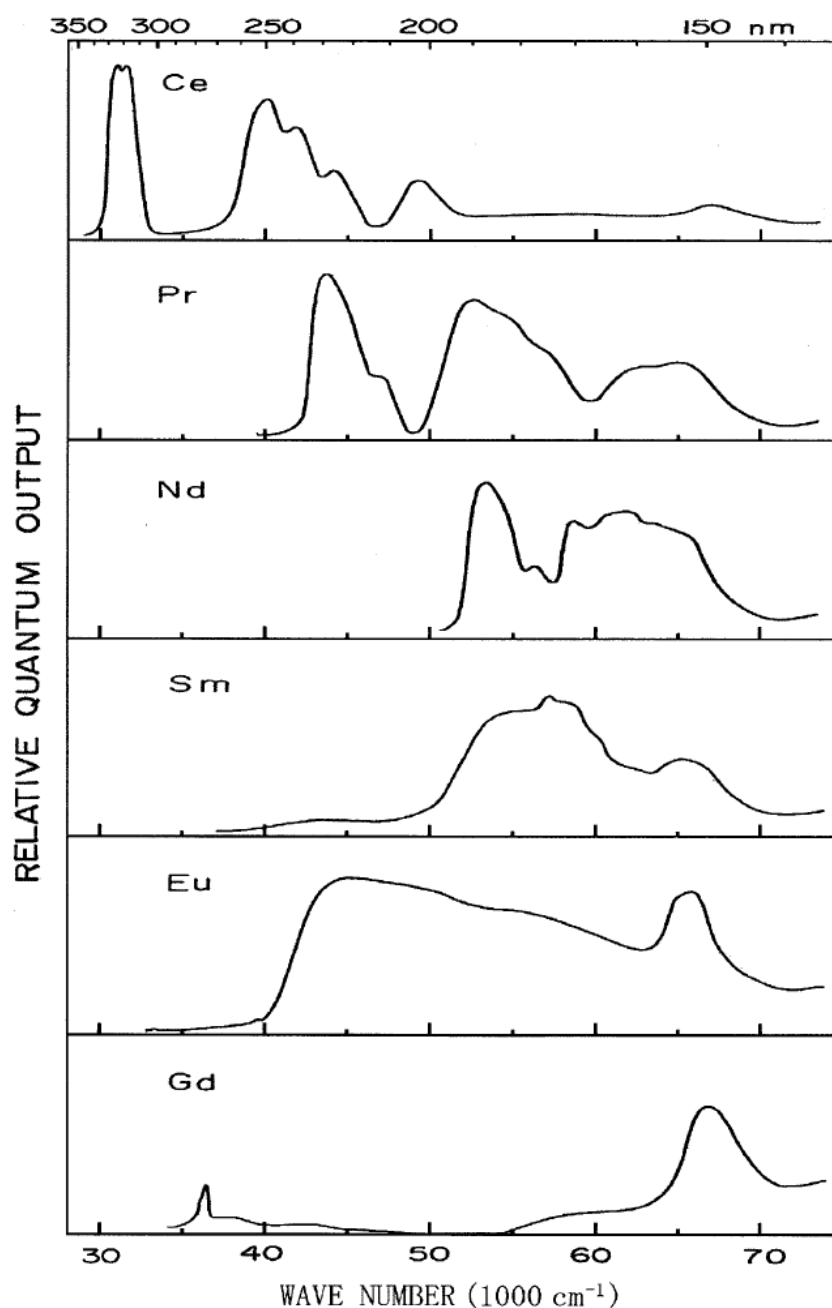


Рисунок 1.17. Спектры возбуждения $\text{YPO}_4:\text{RE}$ (Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd) [26].

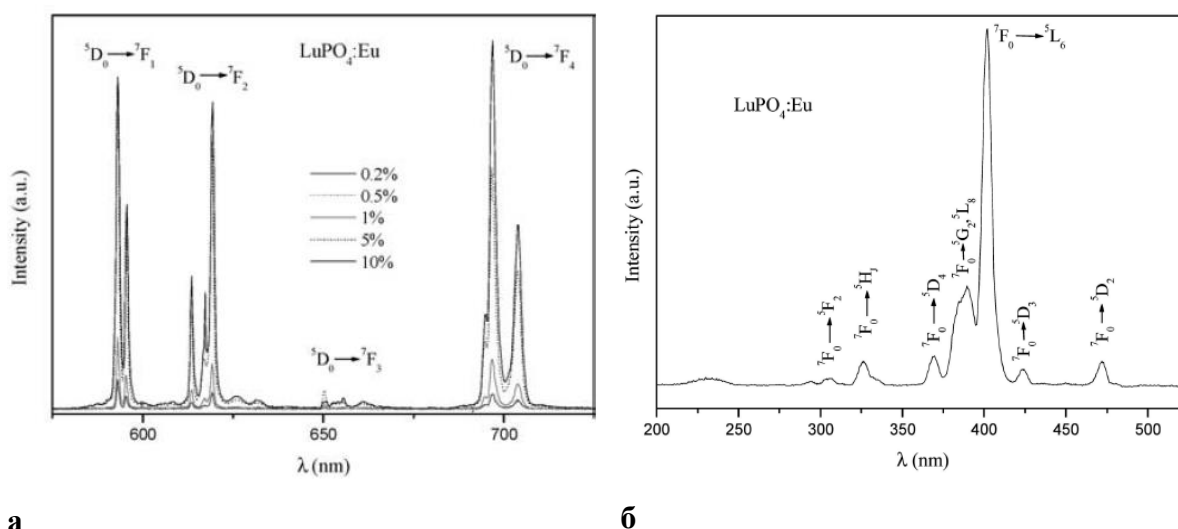


Рисунок 1.18. Спектры люминесценции при рентгеновском возбуждении (а) и спектры возбуждения люминесценции при $\lambda_{\text{люм.}}=592$ нм (б) $\text{LuPO}_4:\text{Eu}^{3+}$, $T=300$ К [97].

Люминесцентные свойства фосфатов $\text{YPO}_4:\text{Eu}^{3+}$ и $\text{LuPO}_4:\text{Eu}^{3+}$

Люминесценция фосфатов иттрия и лутеция, активированных Eu^{3+} исследовалась в работах [26, 97, 105, 107-109]. На рисунке 1.18 (а) показаны спектры люминесценции $\text{LuPO}_4:\text{Eu}^{3+}$ при различных концентрациях Eu^{3+} . Структура спектров люминесценции для $\text{LuPO}_4:\text{Eu}^{3+}$ и $\text{YPO}_4:\text{Eu}^{3+}$ схожа и характеризуется узкими полосами люминесценции в области 580-720 нм, которые соответствуют $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ ($J = 0-4$) переходам в ионе Eu^{3+} .

Спектр возбуждения люминесценции $\text{LuPO}_4:\text{Eu}^{3+}$ зарегистрированного в работе [97] состоит из набора узких полос, соответствующих 4f-4f переходам (рисунок 1.18 (б)). Полоса, наблюдаемая при 470 нм связана с переходом $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_2$, а другие полосы возбуждения, расположенные в области 300-430 нм соответствуют переходам $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{F}_2$, $^5\text{H}_3$, $^5\text{D}_4$, $^5\text{G}_2$, $^5\text{L}_8$, $^5\text{L}_6$, $^5\text{D}_3$. Низко интенсивная и более широкая полоса, расположенная ниже 250 нм соответствует полосе с переносом заряда между кислородом и ионом европия. Более того, по мнению авторов работы [110], положение и форма этой полосы является типичным для Eu^{3+} , находящегося в окружении кислорода.

Ширина запрещенной зоны YPO_4 и LuPO_4

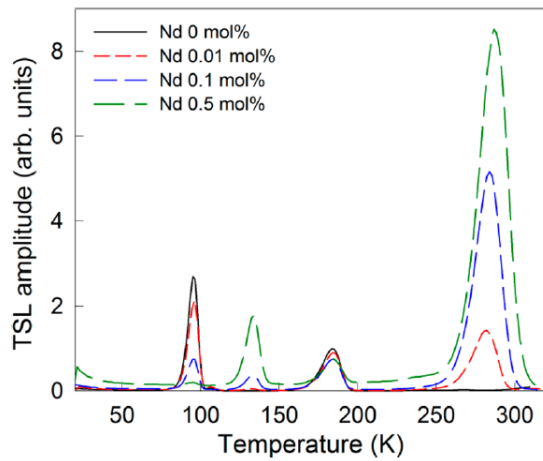
Известно, что фосфаты являются широкозонными материалами, однако, определить точное значение ширины запрещенной зоны для LuPO_4 и YPO_4 на основе литературных данных затруднительно. Например, в работе [111] для $\text{YPO}_4:\text{Ce}^{3+}$ и $\text{LuPO}_4:\text{Ce}^{3+}$ приводится одно и то же значение 8.6 эВ. Крумпель в работе [112] определил

для YPO_4 $E_g \sim 8.4$ эВ, а для LuPO_4 $E_g \sim 8.63$ эВ. Вероятно, что такие различия связаны с недостаточно точными методами измерения. Использование метода время-разрешенной спектроскопии, который лучше всего подходит для такого рода измерений, в работах [105, 113] позволил получить для YPO_4 $E_g \sim 9.2$ эВ. Близкие к этому значению $E_g \sim 9.23$ эВ для YPO_4 и 9.29 эВ для LuPO_4 были также получены Доренбосом в работе [114]. С использованием время-разрешенной спектроскопии оценка ширины запрещенной зоны проводилась в работе [33] при исследовании $\text{YPO}_4:\text{Nd}^{3+}$ и $\text{LuPO}_4:\text{Nd}^{3+}$, где приводятся значения $E_g \sim 9.4$ и 9.3 эВ, соответственно. Таким образом, разброс представленных в литературе значений, не позволяет сделать вывод о том увеличивается или уменьшается ширина запрещенной зоны при переходе от фосфата лютеция к фосфату иттрия.

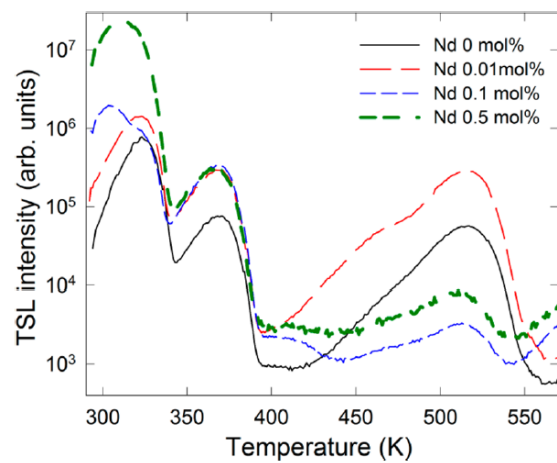
Исследования термостимулированной люминесценции YPO_4

Исследования термостимулированной люминесценции YPO_4 , активированных ионами Ce^{3+} или Eu^{3+} приводилось лишь в единичных работах. В работе [106] исследована ТСЛ кристаллофосфоров фосфата иттрия, активированных как Ce^{3+} , так и двумя различными РЗЭ, один из которых Ce^{3+} . Во всех случаях были зарегистрированы пики при 110 К, 120 К, 195 К. Это позволило предположить, что природа этих пиков ТСЛ связана с дефектами матрицы, а не с присутствием Ce^{3+} . Исследования кривых ТСЛ при более высоких температурах проводились в работе [115], где для $\text{YPO}_4:\text{Ce}^{3+}$ был зарегистрирован пик ТСЛ с максимумом при 225 °С (497 К), причем аналогичный пик наблюдался как в беспримесном YPO_4 так и в $\text{YPO}_4:\text{Ce,RE}$ ($\text{RE}=\text{Ho}^{3+}, \text{Dy}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$), что также позволяет приписать этот пик к дефектам кристаллической структуры. Исследования кривых ТСЛ $\text{YPO}_4:\text{Ce}^{3+}$ совместно с $\text{YPO}_4:\text{Ce}^{3+}, \text{Nd}^{3+}$ в области от 10 до 560 К проведено в работе [116]. Результаты этих исследований представлены на рисунке 1.19. В низкотемпературной области для $\text{YPO}_4:\text{Ce}^{3+}$ было зарегистрировано два интенсивных пика при 80 К и 183 К, тогда как в высокотемпературной области - как минимум четыре пика при 320, 370, 480 и 520 К.

Насколько нам известно, на данный момент информация об исследовании природы ловушек в $\text{YPO}_4:\text{Eu}^{3+}$ в литературе отсутствует. Однако в работе [117] проводилось исследование ТСЛ $\text{YPO}_4:\text{Eu}^{3+}, \text{Ce}^{3+}$, где было зарегистрирован неэлементарный широкий пик в области 320-520 К с максимумом в области 400 К. Также стоит отметить, что данные об измерениях кривых ТСЛ как беспримесного, так и активированного Ce^{3+} или Eu^{3+} фосфата лютеция в литературе отсутствуют.



a



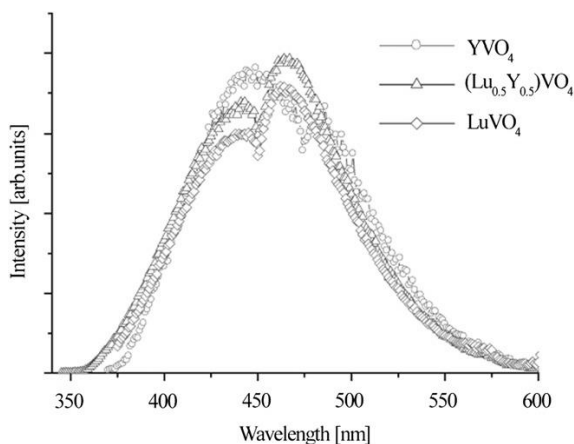
б

Рисунок 1.19. Кривые ТСЛ $\text{YPO}_4:0.1\%\text{Ce}^{3+}$ и $\text{YPO}_4:0.1\%\text{Ce,Nd}$, полученные после облучения при $T=10\text{ K}$ (а) и $T=300\text{ K}$ (б) при различных концентрациях Nd [116].

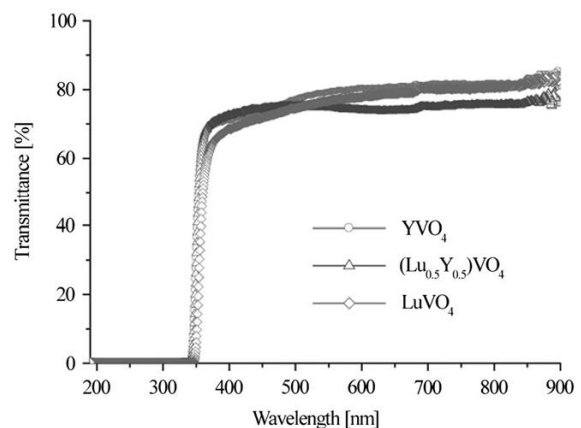
1.7 Люминесцентные свойства ванадатов тетрагональной структуры

1.7.1 Люминесцентные свойства беспримесных ванадатов YVO_4 и LuVO_4

Люминесцентные свойства беспримесных ванадатов с тетрагональной структурой исследовались в ряде работ [118-120]. Все ванадаты этой группы обладают схожими свойствами. Люминесценция наблюдалась в виде широкой полосы в области 350-600 нм (рисунок 1.20 (а)), природа которой связана с электронными переходами с переносом заряда в $(\text{VO}_4)^{3-}$ комплексах.



a



б

Рисунок 1.20. Спектры фотолуминесценции при возбуждении $\lambda_{\text{возб.}}=340\text{ нм}$ (а) и спектры пропускания YVO_4 , $\text{Lu}_{0.5}\text{Y}_{0.5}\text{VO}_4$, LuVO_4 [118].

Температурные исследования интенсивности люминесценции YVO_4 проводились в работе [40]. Показано, что интенсивность люминесценции сильно зависит от температуры и при 150 К интенсивность рентгенолюминесценции в 4-5 раз выше, чем при комнатной температуре. Световой выход кристаллов YVO_4 , $Lu_{0.5}Y_{0.5}VO_4$, $LuVO_4$, исследованных в работе [118] был оценен как 11200, 10700, 10300 фот/МэВ. Таким образом, в криогенных экспериментах световой выход может достигать 40000-50000 фот/МэВ. Исследование кинетик затухания фотолюминесценции показало, что процесс затухания происходит быстрее, когда катион Y замещается Lu, и составляет $\tau = 38$ мкс для YVO_4 , $\tau = 18$ мкс для $Lu_{0.5}Y_{0.5}VO_4$ и $\tau = 17$ мкс $LuVO_4$ [118].

1.7.2 Люминесцентные свойства ванадатов, активированных Eu^{3+}

Люминесцентные свойства $YVO_4:Eu^{3+}$ исследовались в ряде работ [98, 121-124]. На рисунке 1.21(а) представлены спектры возбуждения люминесценции при возбуждении СИ в области 3.5-40 эВ. Наблюдаемые полосы при 4 эВ, 5 эВ и 6 эВ связаны с электронными переходами в оксианионном комплексе $(VO_4)^{3-}$ [121]. Выше 10 эВ наблюдался активный рост интенсивности люминесценции, достигающий максимума при 30 эВ. Стоит отметить, что интенсивность люминесценции при 30 эВ сравнима с наиболее интенсивной полосой при 4 эВ. Такое интенсивное возбуждение свечения Eu^{3+} при энергиях близких к 25 эВ может иметь практическую значимость, например, для использования в гелиевых газоразрядных лампах, где первый ионизационный потенциал гелия составляет 24.581 эВ.

В работах [98, 124] также исследовались спектры возбуждения люминесценции и приведено более детальное описание природы полос люминесценции. Область 350-500 нм соответствует 4f-4f переходам при внутрицентровом возбуждении иона Eu^{3+} и состоит из низкоинтенсивных полос, связанных с переходами ${}^7F_{0,1} - {}^5D_4$ (363 нм), ${}^7F_{0,1} - {}^5G_1$ (383 нм), ${}^7F_{0,1} - {}^5L_6$ (396 нм), ${}^7F_{0,1} - {}^5D_3$ (418 нм), ${}^7F_{0,1} - {}^5D_2$ (468 нм) [98]. Широкую полосу в спектре возбуждения при 300 нм (4.1 эВ) связывают с переносом заряда с кислорода на ванадий в группах VO_4^{3-} [124] (рисунок 1.21 (б)). С другой стороны, наблюдаемая полоса в спектре возбуждения в области 300 нм может быть связана с переносом заряда между Eu^{3+} и O^{2-} , а точнее с электронными переходами с $2p^6$ - орбитали O^{2-} на пустую $4f^6$ -орбиталь Eu^{3+} [124]. Таким образом структура спектра возбуждения в УФ области формируется в результате перекрытия полосы поглощения VO_4^{3-} комплекса и электронными переходами между Eu^{3+} и O^{2-} . Низкая интенсивность внутрицентровых

переходов по сравнению с полосой с переносом заряда говорит о том, что возбуждение центров возбуждения Eu^{3+} , в основном, происходит через $(\text{VO}_4)^{3-}$ группу.

Спектры люминесценции наблюдались в виде узких линий в области 525-725 нм, что соответствует свечению иона Eu^{3+} , при этом свечение $(\text{VO}_4)^{3-}$ группы при комнатной температуре отсутствовало [123, 125]. Из-за отсутствия инверсионной оси симметрии узла, в котором расположен Eu^{3+} (D_{2d} симметрия) интенсивность электрически-дипольных переходов ${}^5\text{D}_0\text{-}{}^7\text{F}_{2,4}$ (614.6, 618.3 и 697.7, 703.7 нм) больше, чем магнитно-дипольных переходов ${}^5\text{D}_0\text{-}{}^7\text{F}_{1,3}$ (592.8, 594 и 647.8, 651.5 нм). Полосы люминесценции при 538 нм и 608.7 нм характеризуются переходами с ${}^5\text{D}_1$ и ${}^5\text{D}_2$ на ${}^7\text{F}_1$ и ${}^7\text{F}_6$ уровни, соответственно. Низкоинтенсивная полоса при 586.2 нм связана с переходом ${}^5\text{D}_1\text{-}{}^7\text{F}_3$ [124]. Время затухания наиболее интенсивной полосы люминесценции Eu^{3+} при 618 нм (${}^5\text{D}_0\text{-}{}^7\text{F}_2$) составляет 0.625 мс [125].

Ванадаты YVO_4 и LuVO_4 являются узкозонными материалами, что существенно отличает их от фосфатов (см. пункт 1.6), несмотря на то, что они обладают одним и тем же типом кристаллической структуры. Более того, YVO_4 и LuVO_4 имеют приблизительно одно и то же значение ширины запрещенной зоны. В работе [118] было показано, что край поглощения для таких ванадатов находится в области 350 нм. Это позволило оценить ширину запрещенной зоны для YVO_4 и LuVO_4 как $\sim 3,5$ эВ. Теоретические расчеты проведенные в работе [112] показали для LuVO_4 большее значение $E_g=3,78$ эВ. Однако в экспериментальной работе [121], при анализе спектров возбуждения $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ использовалось немного меньшее значение $E_g\sim 3.4$ эВ.

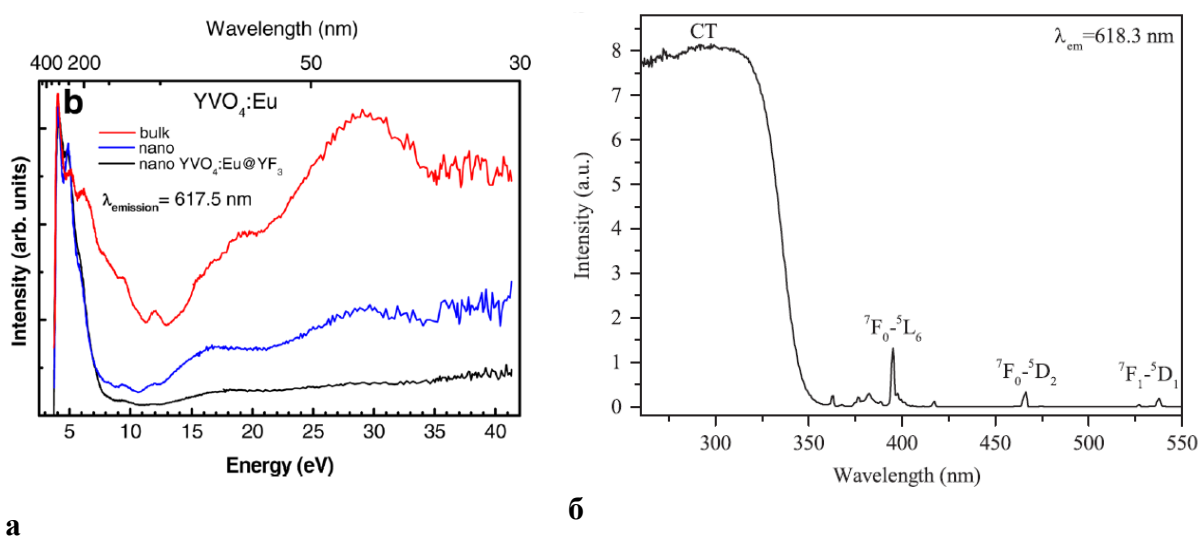


Рисунок 1.21. (а) Спектры возбуждения люминесценции $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ при $\lambda_{\text{люм.}}=617$ нм, $T=10$ К [121] и (б) при $\lambda_{\text{люм.}}=618.3$ нм [124].

При исследовании нано-кристаллов $YVO_4:Eu^{3+}$ в работах [98, 122] было показано, что размер частиц зависит от температуры отжига, что в свою очередь оказывает влияние на эффективность люминесценции. Как правило, с ростом температуры отжига происходит увеличение размера частиц, однако при этом область когерентности увеличивается нелинейно с температурой. В результате полосы свечения Eu^{3+} становятся более интенсивными, и их симметрия повышается, что означает локальное повышение симметрии узлов, в которых расположены ионы Eu^{3+} (происходит улучшение кристалличности). В работе [122] увеличение интенсивности с ростом температуры отжига происходило вплоть до 1000 °С. Повышение кристалличности частиц $YVO_4:Eu^{3+}$ при дополнительном отжиге также наблюдалось в работе [98] при исследовании кристаллической структуры РДФ методом. Полосы дифрактограммы после дополнительного отжига при 900 °С становились более интенсивными, что указывает на улучшение кристалличности соединения. Повышение степени кристалличности и удаление абсорбируемых примесей с поверхности кристалла, как правило, приводят к повышению эффективности излучения.

Выводы к главе 1

На основе представленного литературного обзора можно сформулировать следующие выводы:

1. Достаточно подробно исследованы люминесцентные свойства боратов, фосфатов, ванадатов с катионами иттрия и лютеция, активированных ионами Ce^{3+} или Eu^{3+} . Люминесцентные свойства неактивированных фосфатов изучены недостаточно и данные о природе люминесценции противоречивы, поэтому этот вопрос требует дополнительных исследований.
2. Существуют лишь единичные работы, в которых рассматриваются смешанные кристаллы (твердые растворы замещения) с катионами Y или Lu. При этом показано, что люминесцентные свойства твердых растворов ванадатов с катионами иттрия и лютеция мало изучены, а литературных данных по боратам и фосфатам не найдено.
3. Увеличение интенсивности люминесценции было обнаружено в ряде твердых растворов замещения, однако, на данный момент нет достоверного объяснения

этого эффекта. Существует несколько гипотез, объясняющих данный эффект, но их подтверждение/или опровержение требует дополнительных исследований.

4. Низкоэнергетическая область зоны проводимости боратов и фосфатов лютеция и иттрия формируются d - состояниями катионов замещения, в то время как в ванадатах основной вклад в формирования дна зоны проводимости осуществляет $2p$ -состояния кислорода. Таким образом, исследование смешанных систем такого типа позволит понять влияние электронной структуры замещаемых катионов на процессы переноса энергии к центрам свечения.
5. Температурные исследования люминесценции фосфатов и ванадатов с катионами иттрия и лютеция активированных ионами Ce^{3+} или Eu^{3+} слабо освещены в литературе, в связи с чем такие исследования носят актуальный характер.
6. Литературные данные о величине ширины запрещенной зоны фосфатов иттрия и лютеция противоречивы. Использование спектроскопии с временным разрешением позволит получить более достоверные значения ширины запрещенной зоны этих фосфатов.

Активное изучение процессов, оказывающих влияние на эффективность переноса энергии на центры люминесценции твердых растворов начались относительно недавно, поэтому можно предположить существование новых смешанных кристаллов, в которых бы проявлялся, рассмотренный выше эффект увеличения интенсивности люминесценции. В связи с этим исследование люминесцентных свойств серии смешанных кристаллофосфоров боратов, фосфатов, ванадатов с катионами иттрия и лютеция, активированных ионами Ce^{3+} или Eu^{3+} , является актуальным и необходимым для дальнейшей разработки и использования новых люминесцентных материалов.

ГЛАВА 2. Объекты исследования и техника эксперимента

Во второй главе описаны методы получения образцов, анализа их структуры, теоретического расчета их электронной структуры, а также приведено описание экспериментальных установок, на которых проводились структурные и люминесцентные исследования.

2.1 Объекты исследования

Для диссертационной работы были выбраны три типа смешанных кристаллофосфоров - бораты, фосфаты и ванадаты с катионами замещения иттрия/лютеция. В каждом случае исследовались соединения как номинально беспримесные, так и активированные РЗЭ, такими как Ce^{3+} или Eu^{3+} . Для синтеза боратов и фосфатов применялся золь-гельный метод. В случае ванадатов синтез осуществлялся твердотельным методом. Ниже приведено описание синтеза смешанных кристаллофосфоров, с использованием этих методов.

Серии смешанных кристаллофосфоров боратов $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{VO}_3$, а также фосфатов $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{PO}_4$, были синтезированы золь-гель методом в ЦНИИХИМ к.ф.-м.н. Заднепровским Б.И. Синтез проводился в несколько этапов, которые включали в себя перевод водонерастворимых оксидов в раствор, приготовление реакционной смеси, содержащей ионы редкоземельных элементов и растворенную форму борной кислоты, с последующим осаждением полученного продукта. На последней стадии происходила кристаллизация полученного в ходе синтеза материала. Для этого образец был подвергнут высокотемпературному отжигу при следующих условиях: температура отжига 960°C , время выдержки 2 часа, атмосфера — воздух.

Синтез смешанных кристаллофосфоров ванадатов $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{VO}_4$ был проведен диссертантом твердотельным методом на факультете химии Вроцлавского Университета (г. Вроцлав, Польша). Для синтеза использовались следующие реагенты: Lu_2O_3 (Stanford Materials Corporation, 99.995%), Y_2O_3 (Stanford Materials Corporation, 99.999%), Eu_2O_3 (Stanford Materials Corporation, 99.999%) и V_2O_5 (Riedel-de Haen, 99,5%). В качестве катализатора использовалась борная кислота H_3BO_3 (Carl Roth GmbH+Co, 99.8%). Исходные оксиды совместно с борной кислотой были тщательно перемешаны в необходимых пропорциях и измельчены в агатовой ступке. Далее полученные смеси были подвержены термической обработке в алюминиевых тиглях последовательно в несколько этапов. Первичный отжиг проводился при температуре 1000°C в течение двух

часов на воздухе с последующим естественным остыванием до комнатной температуры. Далее производилось измельчение полученных порошков в агатовой ступке с добавлением борной кислоты. После чего вся процедура повторялась один раз при 1000°C и еще раз при 1200 °C. Увеличение температуры отжига до 1200°C связано с особенностями кристаллической структуры, исследование которой проводилось после каждой стадии отжига. Результаты этих исследований будут приведены ниже.

В результате были получены следующие серии смешанных кристаллофосфоров: номинально беспримесные бораты $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{BO}_3$ ($x = 0, 0.65, 1.00$), бораты $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{BO}_3$ ($x = 0, 0.25, 0.50, 0.75, 1.00$), активированные 1 мол.% Ce^{3+} или Eu^{3+} , беспримесные фосфаты $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{PO}_4$ ($x = 0, 0.50, 1.00$), фосфаты $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{PO}_4$ ($x = 0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9, 1$), активированные 0.5 мол. % Ce^{3+} или 0.5 % Eu^{3+} , ванадаты $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{VO}_4$ ($x = 0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9, 1$), номинально беспримесные и активированные 1 мол.% Eu^{3+} .

2.2 Кристаллическая структура и морфология

Исследование качества и типа кристаллической структуры проводилось для всех синтезированных смешанных кристаллофосфоров методом порошкового рентгенодифракционного (РДФ), или рентгеноструктурного, анализа. РДФ является одним из наиболее распространённых методов для анализа типа кристаллической структуры, фазового состава, а также позволяет оценить параметры решетки и размер кристаллитов порошка. Дополнительно для исследования структуры смешанных кристаллофосфоров ванадатов также использовалась рамановская спектроскопия.

2.2.1 Описание установок для РДФ анализа

РДФ анализ смешанных кристаллофосфоров боратов и фосфатов проводился в ЦНИИХИМ (г. Москва) на дифрактометре XRD Rigaku Ultima IV Третьяковой М.С. с частичным участием диссертанта. Исследование кристаллической структуры смешанных кристаллофосфоров ванадатов проводилось на дифрактометре Bruker D8 Advance непосредственно диссертантом на факультете химии Университета г. Вроцлава (Польша). В обоих случаях использовалось рентгеновское излучение Cu серии $\text{K}_{\alpha 1}$ с $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$. Для исключения из характеристического спектра линии K_{β} ($\lambda = 1.39 \text{ \AA}$) использовался никелевый фильтр.

2.2.2 Кристаллическая структура и фазовый состав боратов $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{BO}_3$

В результате РДФ анализа боратов были получены дифрактограммы, представленные на рисунке 2.1. Данный метод позволяет оценить не только кристалличность, но и фазовый состав соединения. В случае боратов последнее является не менее важным, поскольку согласно литературным данным борат лютеция может кристаллизоваться в двух структурно различных фазах ватерита и кальцита [70].

РДФ анализ показал, что все бораты являются хорошо структурированными соединениями. Борат иттрия и образцы с содержанием $x < 0.5$ кристаллизуются в фазе ватерита. Однако смешанные кристаллы с $x > 0.5$, включают в себя уже две различные фазы изоструктурные как ватериту, так и кальциту. Во всех образцах преобладает фаза ватерита. Фаза кальцита появляется при $x \geq 0.5$ в случае $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{BO}_3:\text{Ce}^{3+}$, а для $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{BO}_3:\text{Eu}^{+3}$ при $x \geq 0.75$. Для активированных боратов доля фазы кальцита увеличивается по мере увеличения доли лютеция в кристалле, но не превышает 5 вес.%. Относительная доля фазы кальцита в беспримесных образцах составляет 5 вес.% для LuBO_3 и до 14 вес.% для $\text{Lu}_{0.65}\text{Y}_{0.35}\text{BO}_3$.

2.2.3 Кристаллическая структура и фазовый состав фосфатов $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{PO}_4$

Рентгендифрактограммы для смешанных кристаллофосфоров фосфатов представлены на рисунке 2.2. Анализ полученных данных показал, что все кристаллы этой серии являются однородными, однофазными, хорошо структурированными соединениями с тетрагональной пространственной группой $I41/amdZ$. Структура полученных образцов была подтверждена путем сравнения экспериментальных дифрактограмм с базой данных для LuPO_4 (ICSD #162336) и YPO_4 (ICSD #184543). Легирование кристаллов ионами Eu^{3+} или Ce^{3+} не изменяет структуру и не приводит к образованию дополнительным фаз.

2.2.4 Кристаллическая структура и фазовый состав ванадатов $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{VO}_4$

Как отмечено выше, синтез смешанных ванадатов проводился при последовательном отжиге при температурах: дважды при 1000 °C и при 1200 °C. После каждой стадии отжига проводился РДФ анализ с целью контроля качества протекания реакции кристаллизации и фазовой чистоты конечного соединения. Измерения были выполнены в диапазоне углов рассеяния $2\theta = 10-80^\circ$ с шагом 0.032° и в области $2\theta = 23-27^\circ$ с шагом 0.008° при комнатной температуре.

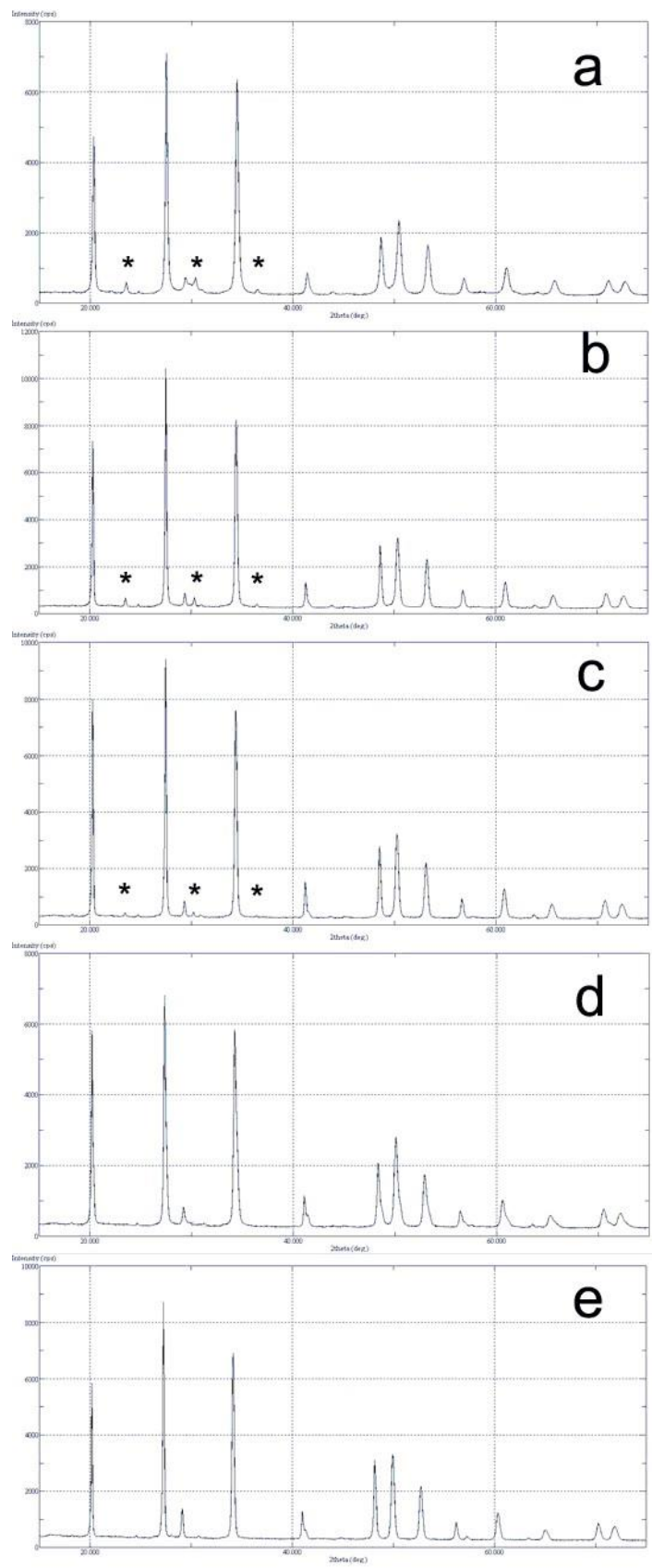


Рисунок 2.1. РДФ спектры $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{BO}_3:\text{Ce}^{3+}$ а) $x=1$, б) $x=0.75$, в) $x=0.5$, г) $x=0.25$, е) $x=0$.

«*» отмечены рефлексы, соответствующие фазе со структурой кальцита.

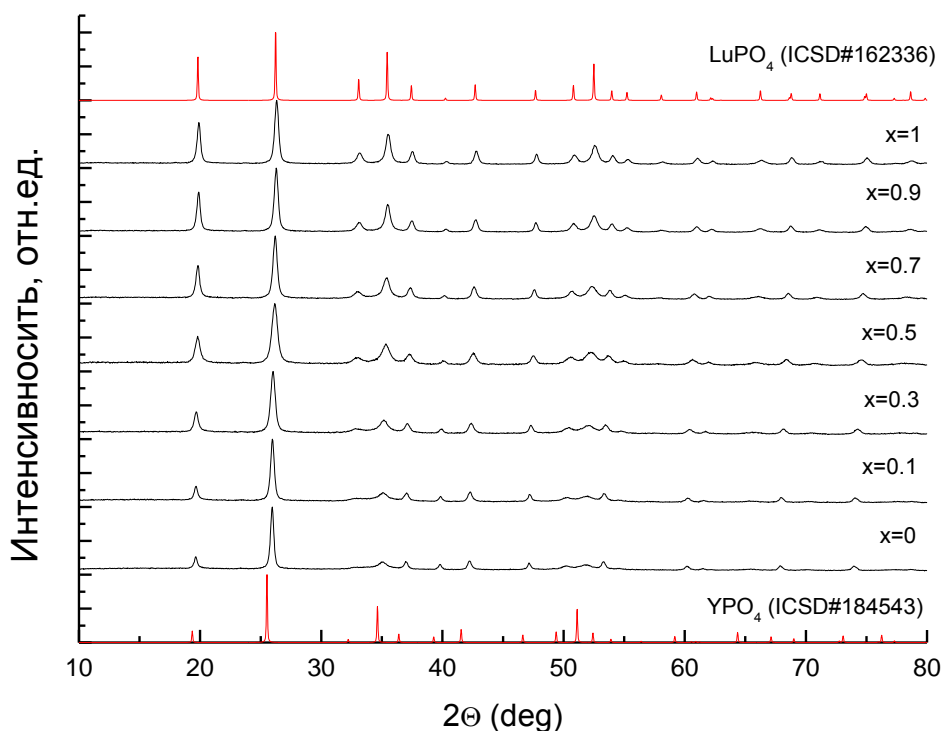


Рисунок 2.2. Дифрактограмма смешанных кристаллофосфатов фосфатов $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{PO}_4:\text{Ce}^{3+}$ при $T=300$ К и данные для LuPO_4 и YPO_4 представленные в ICSD (Inorganic Crystal Structure Database).

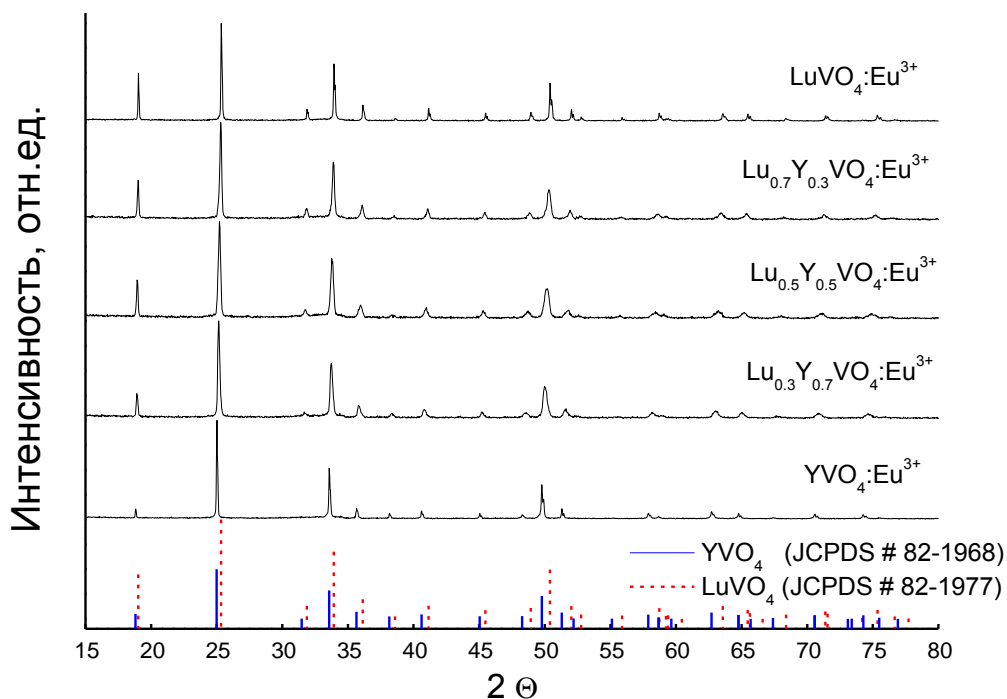


Рисунок 2.3. Дифрактограмма серии смешанных кристаллофосфатов $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{VO}_4:\text{Eu}^{3+}$, и данные для LuVO_4 и YVO_4 , представленные в JCPDS (the Joint Committee on Powder Diffraction Standards).

Полученные дифрактограммы для серии $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{VO}_4:\text{Eu}^{3+}$, после трех стадий отжига представлены на рисунке 2.3. Структура полученных образцов является однородной и принадлежит к тетрагональной системе пространственной группы $I4_1/amd$.

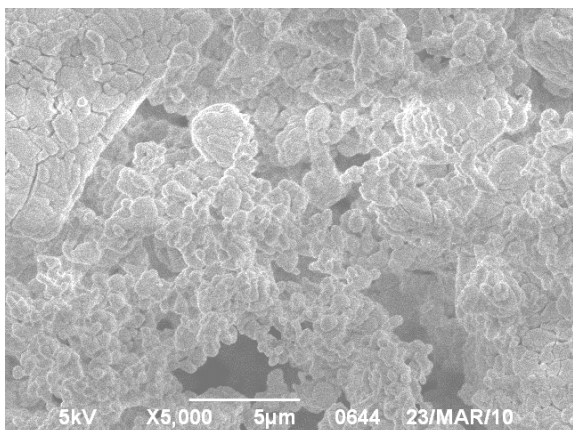
Зарегистрированный набор дифракционных пиков для всех смешанных кристаллофосфоров ванадатов соответствует тетрагональной структуре YVO_4 (JCPDS # 82-1968) и LuVO_4 (JCPDS # 82-1977). Полученный результат подтверждает, что катион Lu^{3+} встраивается в тетрагональную структуру YVO_4 , замещая катион Y^{3+} и формируя смешанный кристаллофосфор. Легирование 1 мол % Eu^{3+} не изменяет структуру и не создает дополнительную кристаллическую фазу.

2.2.5 Морфология и размер частиц

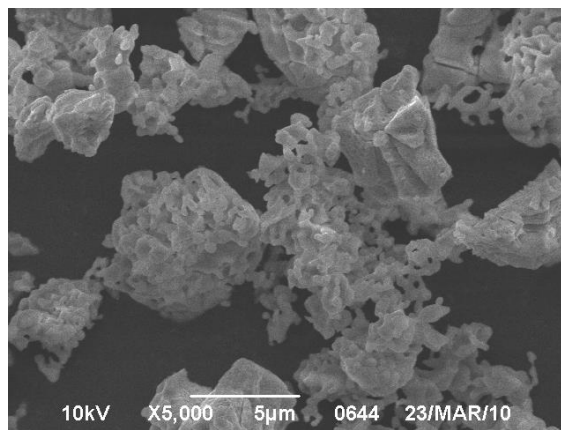
Внешняя морфология всех смешанных кристаллофосфоров исследовалась с помощью сканирующих электронных микроскопов (СЭМ). Анализ порошков фосфатов проводился с использованием СЭМ Quanta 3D FEG. Форма частиц и элементный состав ванадатов исследовались с помощью СЭМ Hitachi S-3400 N, оборудованного энергодисперсионным (ЭДС) детектором для рентгеновской спектроскопии. Гранулометрический анализ составов полученных порошков боратов и фосфатов был проведен на лазерном дифракционном анализаторе Shimadzu SALD-2201.

Полученные изображения боратов, фосфатов и ванадатов показаны соответственно на рисунках 2.4, 2.5, 2.6. Была обнаружена сильная агломерация частиц во всех образцах, в виду чего невозможно определить точную форму частиц. Существенных изменений морфологии синтезированных частиц по мере изменения значения x не наблюдалось.

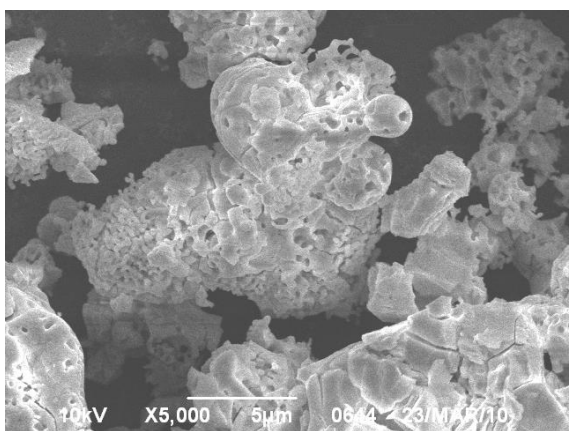
Элементный состав смешанных кристаллофосфоров $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{VO}_4:\text{Eu}^{3+}$ определен методом ЭДС спектроскопии. На рисунке 2.7 показан рентгеновский спектр от двух разных частиц одного состава $\text{Lu}_{0.5}\text{Y}_{0.5}\text{VO}_4:\text{Eu}^{3+}$, измеренный при энергии электронного пучка 30 кэВ. На нем присутствуют пики следующих элементов: ванадий, кислород, лютеций, иттрий, европий, заявленные в химической формуле, а также незначительное содержание углерода. Наличие характеристического рентгеновского пика углерода, скорее всего, связано с поверхностным загрязнением образца.



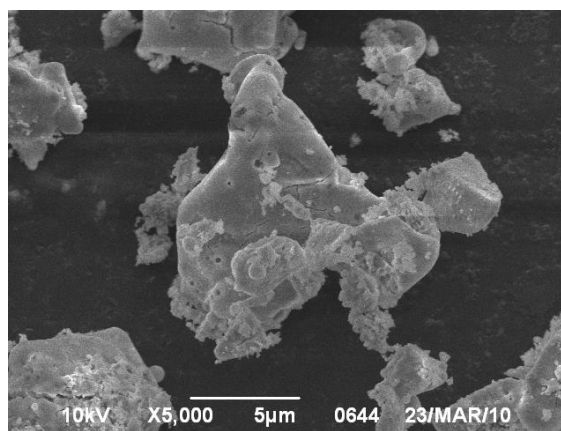
YBO₃



Lu_{0.25}Y_{0.75}BO₃

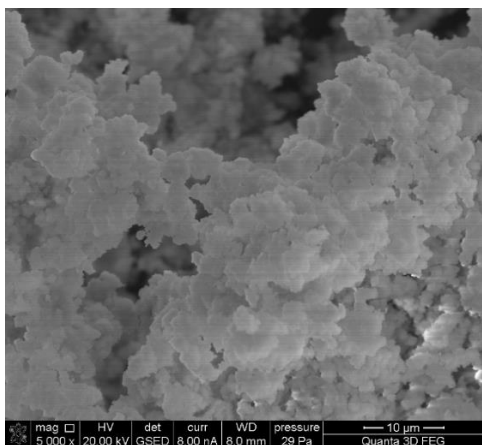


Lu_{0.5}Y_{0.5}BO₃

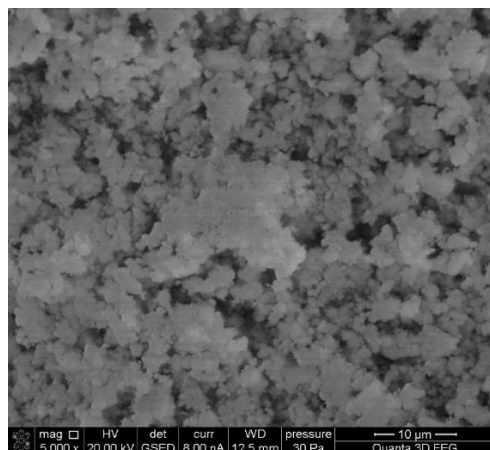


Lu_{0.75}Y_{0.25}BO₃

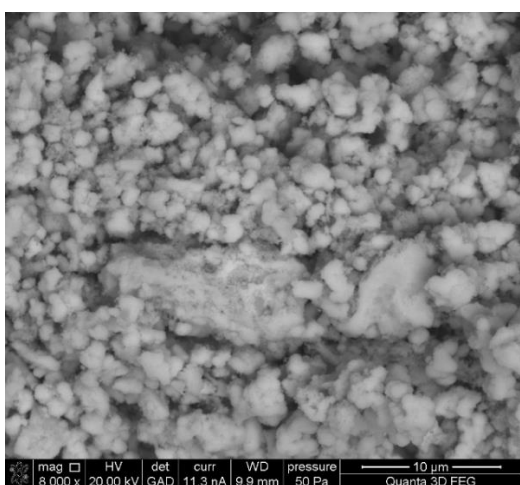
Рисунок 2.4. Изображения смешанных кристаллофосфоров боратов, полученные при помощи СЭМ при увеличении в 5000 раз.



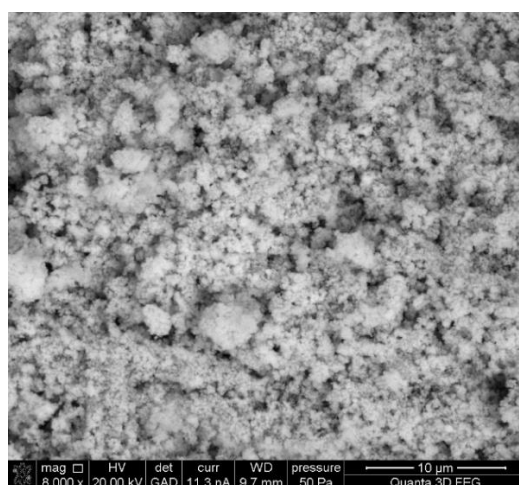
YPO₄:Ce³⁺



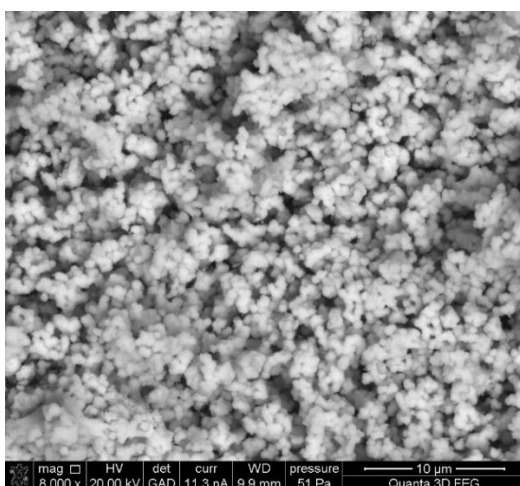
YPO₄



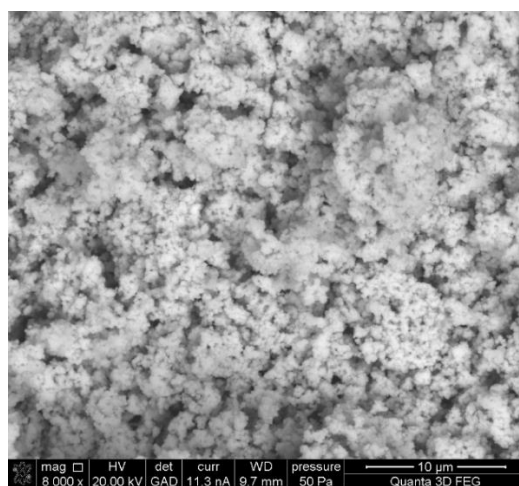
Lu_{0.5}Y_{0.5}PO₄:Ce³⁺



Lu_{0.5}Y_{0.5}PO₄:Eu³⁺

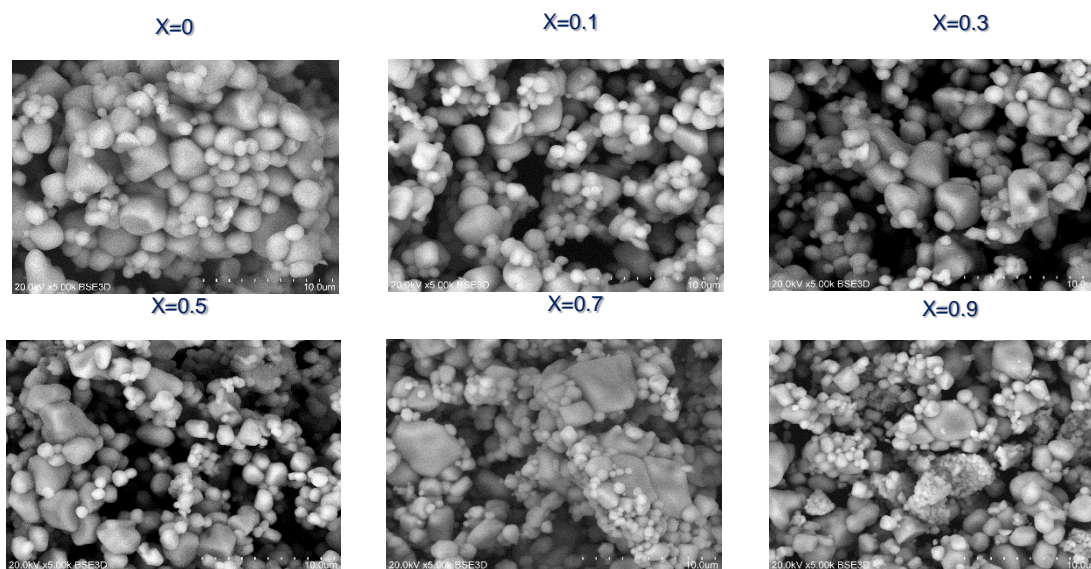


LuPO₄:Ce³⁺

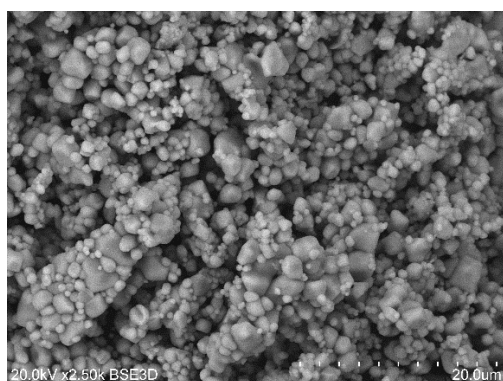


LuPO₄:Eu³⁺

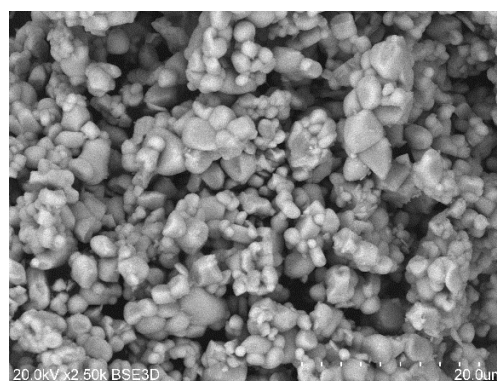
Рисунок 2.5. Изображения смешанных кристаллофосфоров фосфатов, полученные при помощи СЭМ Quanta 3D FEG при увеличении в 5000 (YPO₄) или 8000 (LuPO₄ и Lu_{0.5}Y_{0.5}PO₄) раз.



а



б



в

Рисунок 2.6. СЭМ изображения $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{VO}_4:\text{Eu}^{3+}$ полученные с помощью Hitachi S-3400 N после отжига при 1000 °С для образцов с $0 \leq x \leq 0.9$ (а) при увеличении в 5000 раз, а также для образца с $x = 1$ при увеличении в 2500 раз после отжига при 1000 ° (б) и после цикла отжигов при 1000, 1000, 1200 °С (в).

Анализ рентгеновских спектров для двух разных частиц одного состава $\text{Lu}_{0.5}\text{Y}_{0.5}\text{VO}_4:\text{Eu}^{3+}$ показал неравномерное распределение катионов Y и Lu по образцу. Отношение интенсивностей пиков в области 1.8-2 кэВ, характеризующих наличие Y и Lu, изменяется при сканировании разных частиц одного и того же смешанного кристалла. На рисунке 2.7 также приведено атомарное содержание элементов в выбранной области смешанного кристалла.

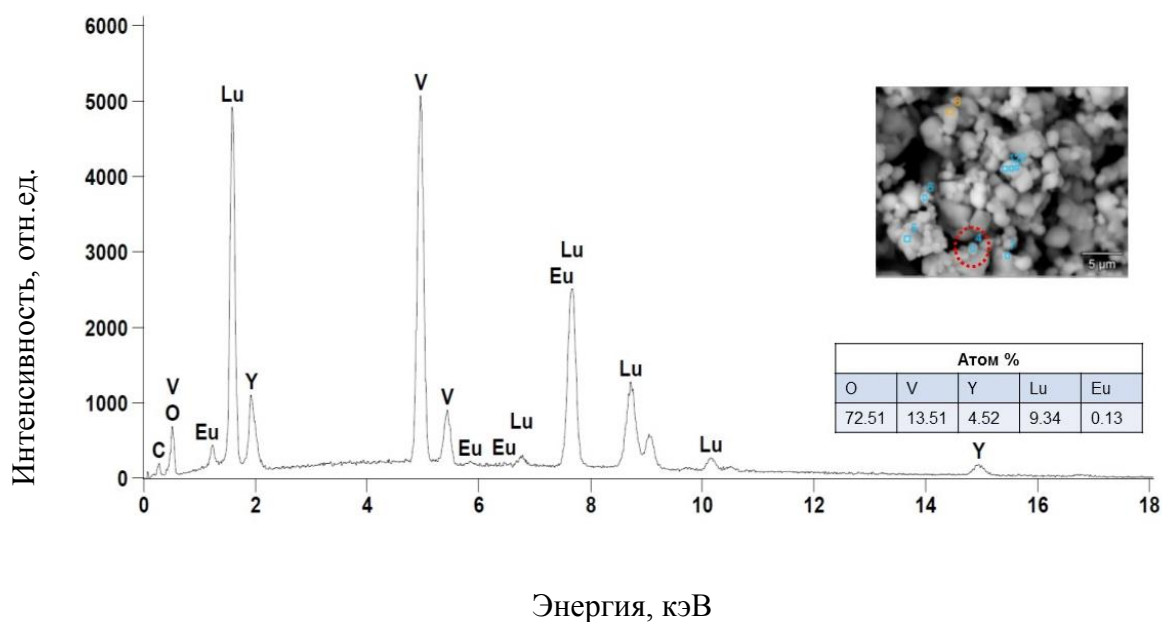
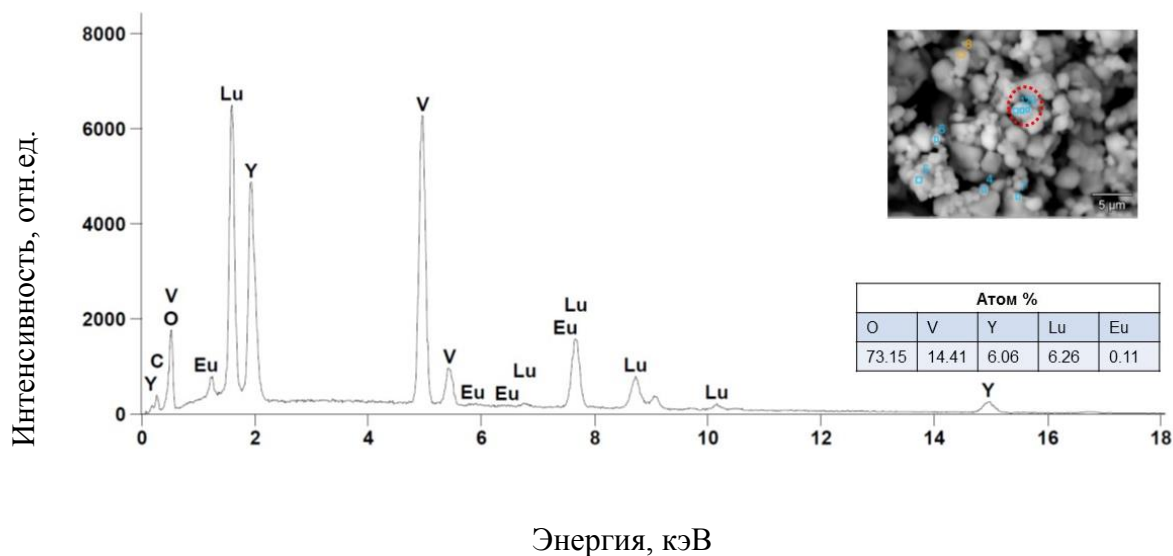


Рисунок 2.7. Рентгеновский спектр двух разных частиц смешанного кристалла состава $\text{Lu}_{0.5}\text{Y}_{0.5}\text{VO}_4:\text{Eu}^{3+}$ при $E_{\text{возб.}}=30$ кэВ.

Гранулометрический анализ смешанных кристаллофосфоров боратов и фосфатов показал, что преимущественный размер частиц всех смешанных кристаллофосфоров боратов и фосфатов составляет ~ 500 нм. На рисунке 2.8 показано одно из полученных распределений частиц на примере смешанного кристалла бората $\text{Lu}_{0.25}\text{Y}_{0.75}\text{VO}_3$. Для смешанных кристаллофосфоров ванадатов не проводилось гранулометрического анализа. Тем не менее, изображения, полученные с помощью СЭМ, позволили оценить диапазон размеров частиц, который составляет от сотен нм до десяти мкм (рисунок 2.6).

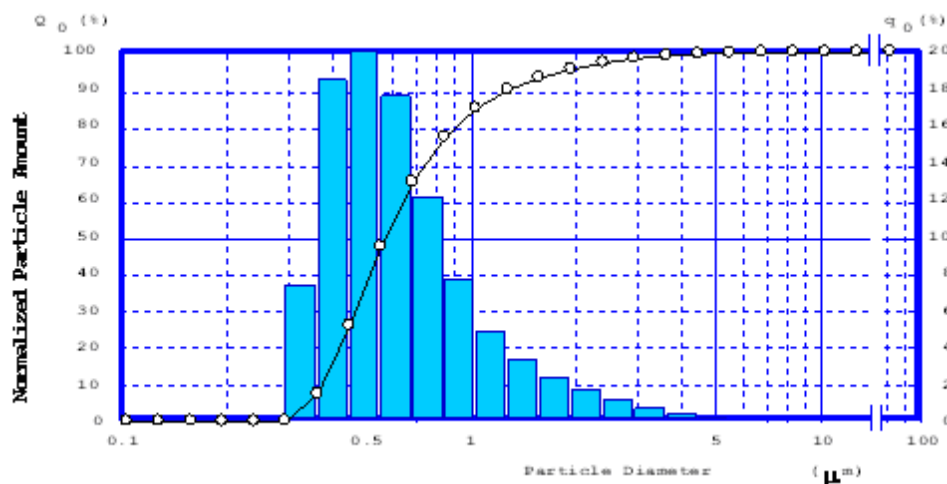


Рисунок 2.8. Гранулометрическое распределение размера частиц в смешанном кристалле бората $\text{Lu}_{0.25}\text{Y}_{0.75}\text{BO}_3$.

Частицы таких размеров особенно интересны для исследования. С одной стороны, их размер превышает длину свободного пробега гамма-квантов с энергиями десятков кэВ и это позволяет рассматривать их в качестве рентгенофосфоров. С другой стороны, такой размер достаточен для синтеза прозрачной керамики [126].

2.2.6 Рамановская спектроскопия

Рамановская спектроскопия, или спектроскопия комбинационного рассеяния, является простым и качественным методом анализа химического состава вещества, его чистоты, пространственного распределения примесей, а также кристалличности и фазовых переходов. Данный метод анализа работает в широком диапазоне от УФ до ближней ИК области, позволяя выбрать наиболее удобный диапазон для данного образца. Стоит отметить, что рамановская спектроскопия является неразрушающим методом, в отличие от РДФ, и не требует предварительной подготовки образца для исследования.

В диссертационной работе рамановские спектры были измерены непосредственно диссертантом в лаборатории лазерной спектроскопии в Институте Физики Тартуского Университета. Измерения проводились при комнатной температуре с использованием 50 кратного микроскопа и микро-Рамановского спектрометра Renishaw inVia, оборудованного аргоновым лазером (514.5 нм, максимально используемая мощность $P_{\text{возб.}} = 0.1$ мВт). Рамановский спектр сканировался с использованием дифракционной

решетки с 2400 шт/мм, с последующей регистрацией сигнала охлаждаемым CCD детектором.

2.3 Техника эксперимента по люминесцентной спектроскопии

В диссертационной работе проведено исследование спектров люминесценции и возбуждения люминесценции, а также температурных зависимостей рентгенолюминесценции, кривых термостимулированной люминесценции и кинетик затухания люминесценции. Ниже представлено краткое описание экспериментальных установок, на которых проводились эти исследования.

2.3.1 Описание установок для ВУФ-спектроскопии с использованием синхротронного излучения

Бораты, как и фосфаты иттрия и лютеция являются диэлектриками с шириной запрещенной зоны, превышающей 6 и 8 эВ, соответственно. Для возбуждения собственной люминесценции таких широкозонных диэлектриков необходимо использование источников возбуждения, обладающих интенсивным излучением в области вакуумного ультрафиолета. На данный момент синхротронное излучение (СИ) является наиболее удобным источником возбуждения для исследования люминесцентных свойств широкозонных диэлектриков благодаря высокоинтенсивному непрерывному излучению в широкой области спектра от ИК- до рентгеновского диапазона, а также своей временной структуре [127].

2.3.1.1 Экспериментальная станция SUPERLUMI (DESY, г. Гамбург)

Измерения спектров люминесценции и возбуждения люминесценции, а также кинетик затухания люминесценции боратов и фосфатов при УФ- и ВУФ- возбуждении проводились на станции SUPERLUMI в HASYLAB, расположенной в канале синхротронного излучения позитронного накопителя DORIS III в исследовательском центре DESY (г. Гамбург, Германия) [128]. Схема экспериментальной установке приведена на рисунке 2.9. Оптическая часть установки включает в себя первичный монохроматор, оптический гелиевый криостат, три вторичных монохроматора VUV1, VUV2 и SP-308, детекторы оптического излучения, фокусирующие и отклоняющие зеркала, оптические затворы, набор светофильтров и ослабителей светового потока. Первичный двухметровый монохроматор нормального падения McPherson позволяет

изменять энергию падающего на образец излучения в диапазоне 3.7-40 эВ. Входная щель монохроматора составляет 0.5 мм, что обеспечивает спектральное разрешение 0.32 нм при регистрации спектров возбуждения. Образцы помещались в гелиевый проточный оптический криостат, позволяющий проводить измерения в широком диапазоне температур от 4.2 до 400 К. Измерения люминесценции проводились с использованием монохроматора ARC "Spectra Pro 300i", работающего в режиме спектрографа и CCD детектора (Princeton Instruments). Спектральная область измерений люминесценции составляет от 200 до 1000 нм. Полученные спектры нормированы на функцию спектральной чувствительности системы регистрации.

Разрешенные по времени спектры люминесценции регистрировались также на станции SUPERLUMI с использованием метода коррелированного счета одиночных фотонов. Люминесценция измерялась в "быстрых" и "медленных" временных воротах, которые для боратов составляли 7-20 нс и 125-150 нс, для фосфатов - 5-20 нс и 80-100 нс относительно максимума импульса возбуждения СИ. Временные интервалы были выбраны с учетом времени затухания как собственного свечения, так и свечения ионов Ce^{3+} с целью разделения "быстрых" процессов, обусловленных, в частности, релаксацией связанных электрон-дырочных пар (внутрицентровые переходы или перенос энергии от экситонов) на центрах Ce^{3+} , и "медленных" процессов, связанных с появлением промежуточных этапов переноса разделенных электрон-дырочных пар на центры Ce^{3+} .

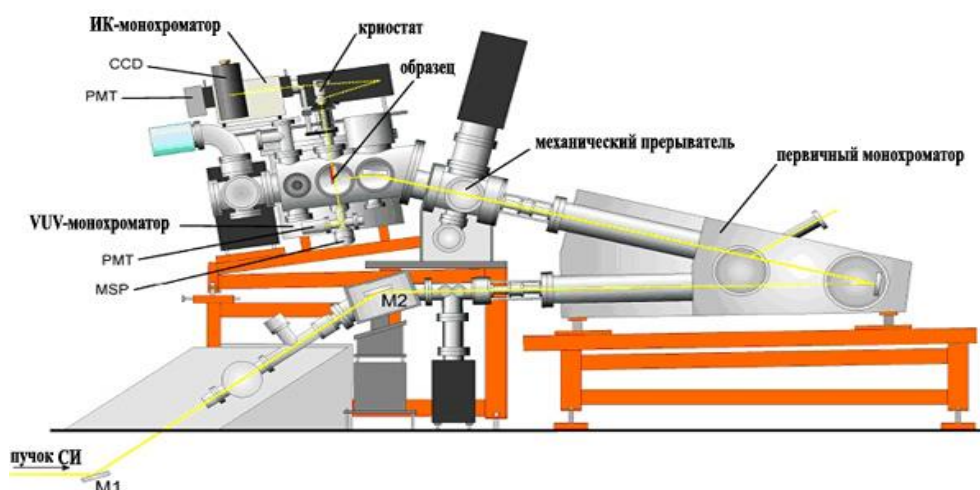
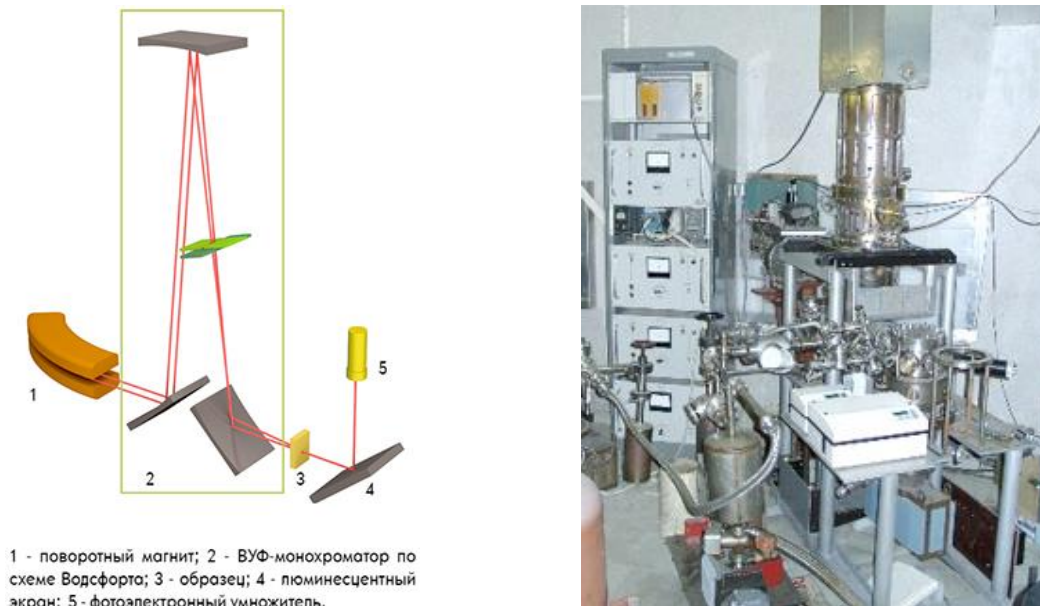


Рисунок 2.9. Схема экспериментальной установки SUPERLUMI на канале СИ в исследовательском центре DESY (г. Гамбург). M1 и M2 – зеркала, PMT – ФЭУ, MSP – микроканальная пластинка, CCD – ПЗС матрица [128].

2.3.1.2 Экспериментальная станция ЛОКУС (НИЦ «Курчатовский Институт»)

Спектроскопические измерения смешанных кристаллофосфоров боратов в диапазоне энергий 3.5 – 9 эВ также проводились на станции ЛОКУС, расположенной в малом накопительном кольце Курчатовского специализированного источника синхротронного излучения («КИСИ-Курчатов») (г. Москва). Данная экспериментальная установка позволяет проводить исследование коэффициентов отражения, пропускания, а также измерять спектры возбуждения люминесценции широкого класса материалов в диапазоне 3.5-20 эВ.

Схема и фотография установки показаны на рисунке 2.10. Исследуемые образцы устанавливаются в гелиевый криостат. Излучение от поворотного магнита (1) после прохождения монохроматора (2) фокусируется на выходной щели, затем перефокусируется зеркалом на образец (3), установленный в криостате. Для регистрации спектров люминесценции к камере образца с помощью волоконно-оптического кабеля присоединен вторичный монохроматор МХД-2, работающий в спектральном диапазоне 220 – 700 нм. Регистрация люминесцентного излучения от образца производится



а

б

Рисунок 2.10. Схема (а) и фотография (б) экспериментальной установки для оптических и люминесцентных исследований «ЛОКУС», расположенная в канале синхротронного

излучения накопителя «Сибирь-1» Курчатовского специализированного источника синхротронного излучения («КИСИ-Курчатов») (г. Москва).

фотоэлектронным умножителем ФЭУ-100 (5). При измерении спектров возбуждения люминесценции перед ФЭУ устанавливаются сменные оптические фильтры для выделения необходимого спектрального диапазона, соответствующего люминесценции исследуемого образца.

2.3.1.3 Описание установки для ВУФ люминесцентной спектроскопии

Эксперименты по люминесцентной спектроскопии смешанных кристаллофосфоров ванадатов в ВУФ - области проводились в энергетическом диапазоне 2.5-8 эВ на установке в лаборатории ионных кристаллов в институте физики Тартуского университета (г. Тарту, Эстония). На рисунке 2.11 показана фотография, используемой экспериментальной установки.

Источником возбуждения служила дейтериевая лампа D 200 VUV (Scientific Instr). Длина волны возбуждающего излучения выделялась первичным монохроматором McPherson Model 234/302. Исследуемые образцы помещались в оптический вакуумный криостат, который позволяет проводить измерения в диапазоне 5-300 К. В качестве вторичного монохроматора использовался Shamrock 303i (Andor Technology). Регистрация люминесценции проводилась с помощью головки счета фотонов Hamamatsu H8259.



Рисунок 2.11. Экспериментальная установка для ВУФ люминесцентной спектроскопии в лаборатории ионных кристаллов в Институте Физики Тартуского университета.

2.3.2 Измерения люминесценции при возбуждении в области мягкого рентгеновского излучения

Измерения при возбуждении в области мягкого рентгеновского излучения (130 эВ) проводились на установке, расположенной в канале BW3 ондуляторного излучения накопителя DORIS III (г. Гамбург, Германия). Вторичный монохроматор установки оптимизирован на УФ-область, угол разворота дифракционной решетки монохроматора позволяет проводить измерения спектров люминесценции в области 110–500 нм. Плотность потока фотонов возбуждения на образце достигает 10^{12} фотон/сек [129]. Спектры люминесценции не нормировались на функцию аппаратной чувствительности системы регистрации установки. Измерения проводились в диапазоне температур от 10 до 300 К.

2.3.3 Описание экспериментальных установок для рентгеновской и УФ-спектроскопии

2.3.3.1 Экспериментальные установки для люминесцентной спектроскопии с рентгеновским источником излучения

Измерения рентгенолюминесценции, термостимулированной люминесценции (ТСЛ) и исследование спектрального состава в пиках ТСЛ для фосфатов и ванадатов были проведены в Институте Света и Материи университета им. Клода Бернара Лион 1 (г. Лион, Франция). Фотография установки приведена на рисунке 2.12. В качестве источника возбуждения используется рентгеновская трубка INEL XRG 3000 с вольфрамовым анодом, работающая при 30 кВ и 20 мА.

Регистрация спектров происходила с использованием спектрографа Shamrock 500i, оснащенного детектором ANDOR Newton CCD DU970P. Температурные исследования рентгенолюминесценции проводились в области 80–550 К с использованием криогенной системы LINKAM THMS600. Исследуемый образец устанавливается на нагревательный элемент из полированного серебра высокой чистоты, который позволяет эффективно передавать тепло к образцу. Измерения проводились в атмосфере сухого азота. Конденсат, образующийся на окне, устраняется с помощью продувки сухим азотом, подаваемым насосом LNP95.

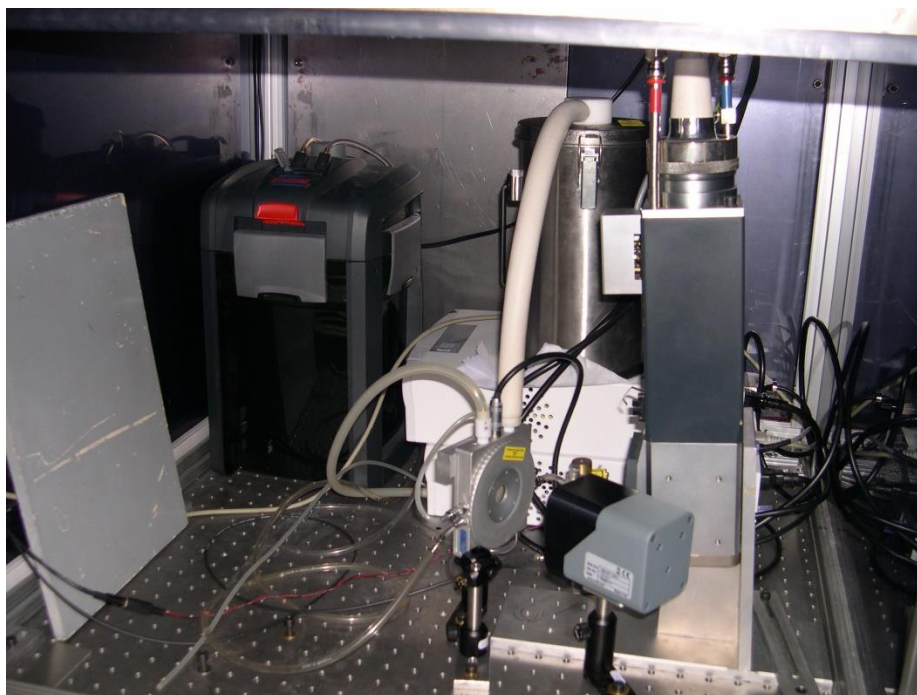


Рисунок 2.12. Экспериментальная установка для люминесцентной спектроскопии с рентгеновским источником излучения Института Света и Материи.

Измерение кривых ТСЛ проводилось при скорости нагрева образцов 10 К/мин. Предварительно образцы подвергались облучению в течение 1100 сек для фосфатов и 600 сек для ванадатов при $T=80$ К.

Исследование рентгенолюминесценции смешанных кристаллофосфоров ванадатов проводилось на установке для люминесцентной спектроскопии с рентгеновским источником излучения на факультете химии Вроцловского университета. В качестве источника облучения использовалась рентгеновская трубка с медным анодом, работающая при напряжении 40 кВ и силе тока 10 мА. Свечение образцов фокусировалось системой линз 74-UV и по волноводу QP600-2-SR-BX передавалось на входную щель спектрометра Ocean Optics HR2000CG-UV-NIR.

2.3.3.2 Описание установок для УФ люминесцентной спектроскопии

Спектры люминесценции и возбуждения люминесценции в УФ спектральной области при комнатной температуре были измерены на установке отдела ФПКЭ НИИЯФ МГУ. Данная установка на основе спектрографа LOT-Oriel MS-257 и CCD-детектора Marconi, предназначена для исследования спектрально кинетических характеристик люминесценции люминофоров при возбуждении УФ-излучением. Блок-схема и

фотография установки представлена на рисунке 2.13. В качестве источника возбуждающего излучения используется люминатор фирмы Oriel Instruments (4), который состоит из ксеноновой лампы мощностью 150 Вт, дифракционной решетки, монохроматизирующей излучение в диапазоне 200-900 нм, встроенного блока фильтров (5) и выходной щели. Излучение, выходящее из монохроматора с помощью линзы (7) фокусируется на образец, который установлен в азотном криостате (2). Люминесценция образца в свою очередь фокусируется на входную щель спектрографа LOT-Oriel MS – 257 (8) кварцевой линзой (9). После выходного окна криостата устанавливается фильтр (10), необходимый для «вырезания» возбуждающего излучения, отраженного от образца. Управление осуществляется с помощью компьютера. Установка позволяет регистрировать спектры люминесценции в области 300 – 1050 нм и возбуждения люминесценции образцов в области 220 – 500 нм в диапазоне температур 80-350 К.

Исследование фотолюминесценции смешанных кристаллофосфоров номинально беспримесных ванадатов $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{VO}_4$ проводились также в Институте Физики при

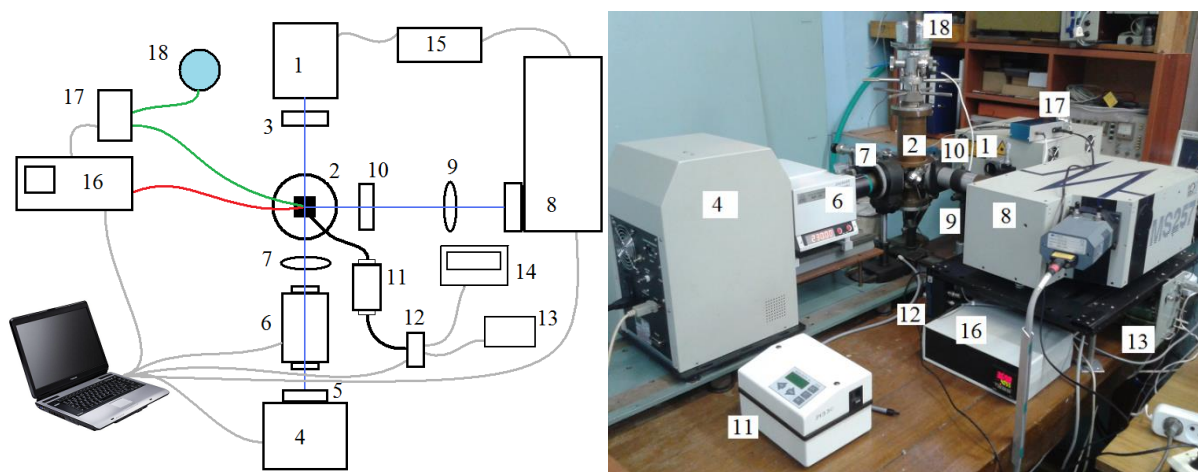


Рисунок 2.13. Схема установки на основе спектрографа LOT-Oriel MS–257.

1 – азотный лазер АИЛ-3, 2 – азотный криостат с образцом, 3 – фильтр УФС 2, 4 – люминатор Oriel Instr., 5,10 – блоки фильтров, 6 – первичный монохроматор МДР-206, 7,9 – фокусирующие линзы, 8 – спектрограф LOT-Oriel MS–257, 11 – вторичный монохроматор Люмэкс ЛМ-3, 12- ФЭУ Hamamatsu 7732-11P, 13- блок питания ФЭУ, 14 - осциллограф Tektronix TDS 2022B, 15 – генератор импульсов, 16 - термоконтроллер Omron E5СК, 17 – блок усиления термопары, 18 – термостат с температурой 0 °С [130].

Чешской Академии Наук (г. Прага, Чехия). Температурные исследования фотолюминесценции и кинетик затухания были проведены в области 77-500 К. Исследуемые образцы помещались в азотный оптический криостат Janis. Для измерения стационарной люминесценции в качестве источника возбуждения использовалась дейтериевая лампа Heraeus GmbH. Измерения спектров люминесценции проводились с использованием флуоресцентного спектрометра 5000M Horiba Jobin Yvon.

2.3.3.3 Экспериментальная установка для люминесцентной спектроскопии с использованием электронной пушки

Измерения кривых ТСЛ серии смешанных кристаллофосфоров фосфатов, активированных Ce^{3+} , были проведены в лаборатории ионных кристаллов в Институте Физики Тартуского университета (г. Тарту, Эстония). В качестве источника облучения использовалась электронная пушка, параметры работы которой были следующие: напряжение 5 кэВ, сила тока 0.4 мкА, размер пятна пучка электронов $\approx 1\text{мм}^2$. Скорость линейного нагрева составляла 10 К/мин. Образцы помещались в гелиевый вакуумный криостат, позволяющий проводить температурные эксперименты в области от 5 до 420 К при максимальном вакууме $2 \cdot 10^{-7}$ торр. Криостат оборудован температурным контроллером LakeShore 331. Кривые ТСЛ измерялись с использованием монохроматора ARC SpectraPro-2300i, оборудованного головкой счета фотонов Hamamatsu H6240.

2.4 Теоретические расчеты зонной $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{PO}_4$

Расчет зонной структуры для набора смешанных кристаллофосфоров фосфатов был проведен проф. М. Бриком с использованием модуля в программном обеспечении Materials Studio CASTEP [131]. Для учета обменно-корреляционных эффектов использовалась обобщенная аппроксимация градиента (GGA) [132]. Энергия отсечки была выбрана 380 эВ. Структурные расчеты проводились для свехрешетки с размерами $2 \times 2 \times 2$, для расчета оптических свойств использовался элемент кристаллической структуры размером $4 \times 4 \times 4$. Для расчетов использовались следующие электронные конфигурации элементов: $4d^1 5s^2$ для Y, $4f^{14} 5p^6 5d^1 6s^2$ для Lu, $3s^2 3p^3$ для P и $2s^2 2p^4$ для O.

Элементарная ячейка кристаллов содержит четыре формульных единицы. Расчеты проводились при постепенном замещении катиона иттрия лутецием в каждой из формульных единиц. В результате расчеты были проведены для следующего набора соединений: YPO_4 , $\text{Lu}_{0.25}\text{Y}_{0.75}\text{PO}_4$, $\text{Lu}_{0.5}\text{Y}_{0.5}\text{PO}_4$, $\text{Lu}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{PO}_4$, LuPO_4 .

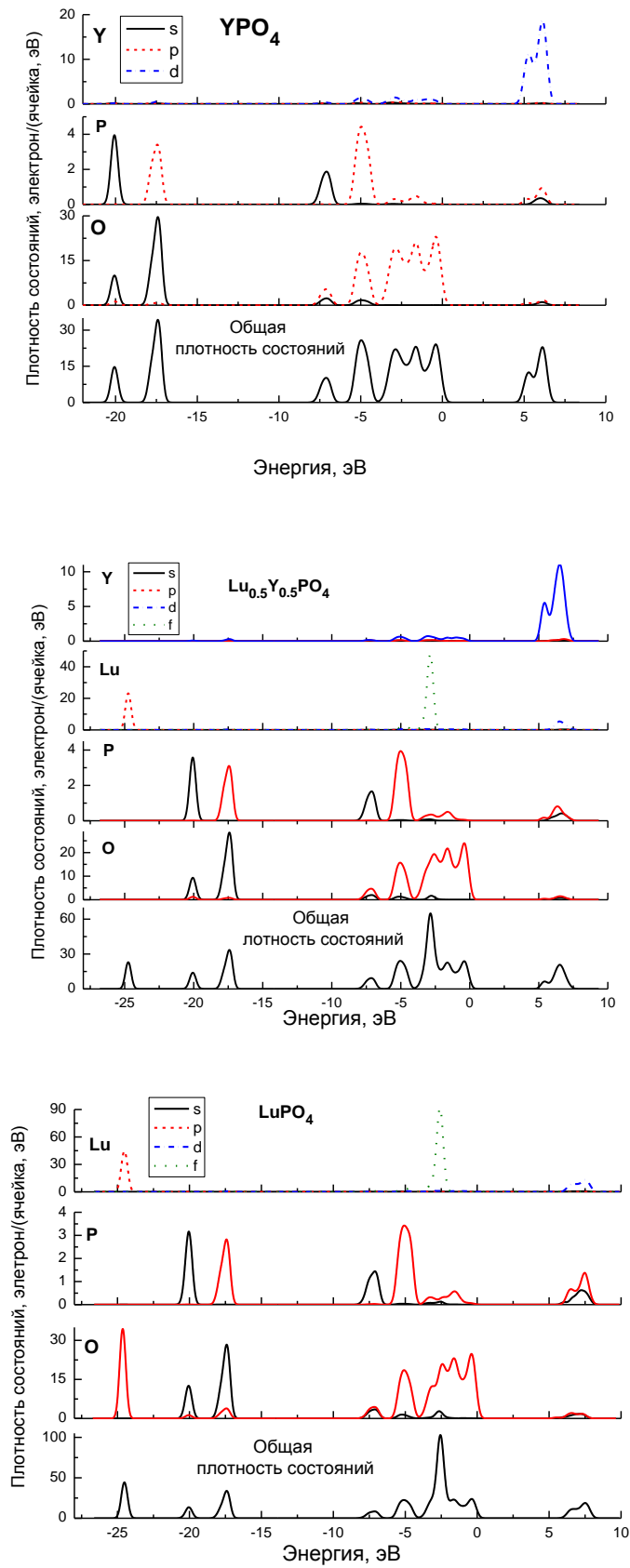


Рисунок 2.14. Плотность электронных состояний смешанных кристаллофосфатов $Lu_xY_{1-x}PO_4$.

Рассчитанная плотность состояний $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{PO}_4$ приведена на рисунке 2.14. ЗП формируется 4d/5d состояниями Y/Lu с небольшим вкладом 2p/3p состояний O/P, который возникает в результате эффекта гибридизации между анионами и катионами. ВЗ состоит из несколько подзон. Положение верхней из них соответствует энергетическому диапазону от -4 до 0 эВ и эта подзона состоит, в основном, из 2p состояний O. Две нижележащие узкие подзоны располагаются в области -7 эВ и -5 эВ и они также формируются в основном 2p состояниями O, а также незначительным вкладом гибридизированных с кислородом 3s и 3p состояниями P. Полностью заполненная 4f оболочка Lu участвует в формировании верхней подзоны ВЗ и приводит к появлению интенсивного пика с максимумом около -2.5 эВ. Остовный уровень при -25 эВ формируется 5p состоянием Lu. Верхние остовные уровни при -20 эВ и -17.5 эВ формируются в основном состояниями 2s O с небольшим вкладом 3s и 3p P.

Используя расчеты плотности состояний была проведена оценка величины ширины запрещенной зоны E_g для смешанных кристаллофосфоров $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{PO}_4$. Полученная зависимость величины E_g от значения x приведена на рисунке 2.15. С увеличением концентрации Lu в смешанном кристалле происходит линейное увеличение величины E_g . Стоит отметить, что рассчитанные значения E_g меньше, чем экспериментальные 8.8-9.2 эВ согласно [33, 105, 113.]. Заниженные значения рассчитанной ширины E_g является известной особенностью расчетов, проводимых с использованием теории функционала плотности и объясняется тем, что в расчете не учтены неоднородности обменно-корреляционного потенциала [132].

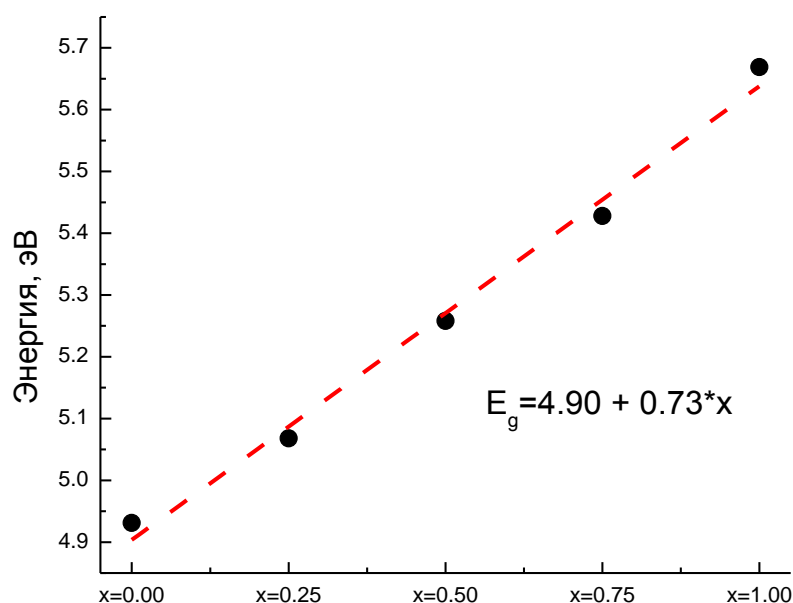


Рисунок 2.15. Зависимость рассчитанной величины запрещенной зоны E_g от значения x .

ГЛАВА 3. Люминесцентные свойства смешанных кристаллофосфоров боратов

В настоящей главе диссертации проведено исследование природы центров свечения смешанных кристаллофосфоров боратов $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{BO}_3$, как беспримесных, так и активированных ионами церия или европия. Исследовано влияние относительной концентрации замещаемых катионов на структурные и люминесцентные свойства исследуемых кристаллов.

3.1 Кристаллическая структура и фазовый состав боратов $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{BO}_3:\text{RE}^{3+}$ (RE = Ce, Eu)

РДФ анализ смешанных кристаллофосфоров боратов, приведенный в главе 2, позволил определить параметры элементарной ячейки **a**, **c**. Зависимость этих параметров от величины **x** показаны на рисунке 2.1. Приведенные кривые могут быть описаны законом Vegarda. При этом для некоторых составов происходит незначительное отклонение параметров решётки от закона Vegarda. Отклонения наиболее существенны для составов, в которых также присутствует вторая фаза кальцита. В условиях перехода от однофазного состава к двухфазному, это может говорить о присутствии фазы кальцита, что сказывается на параметрах элементарной ячейки фазы ватерита. В таблице 3.1 приведены параметры **a** и **c**, а также данные по объему элементарной ячейки боратов.

3.2 Люминесцентные свойства беспримесных боратов

Беспримесные бораты привлекательны для исследования благодаря наличию собственного свечения, информация о котором в литературе противоречива. Кроме того, интерес связан с тем, что собственная люминесценция может оказывать влияние на эффективность переноса энергии на центры примесной люминесценции в активированных кристаллах.

3.2.1 Люминесценция при возбуждении в УФ и ВУФ диапазоне

Использование синхротронного излучения УФ - и ВУФ - диапазонов позволяет селективно возбуждать полосы люминесценции, обусловленные различными центрами свечения. Спектры люминесценции боратов при таком возбуждении представлены на рисунке 3.2.

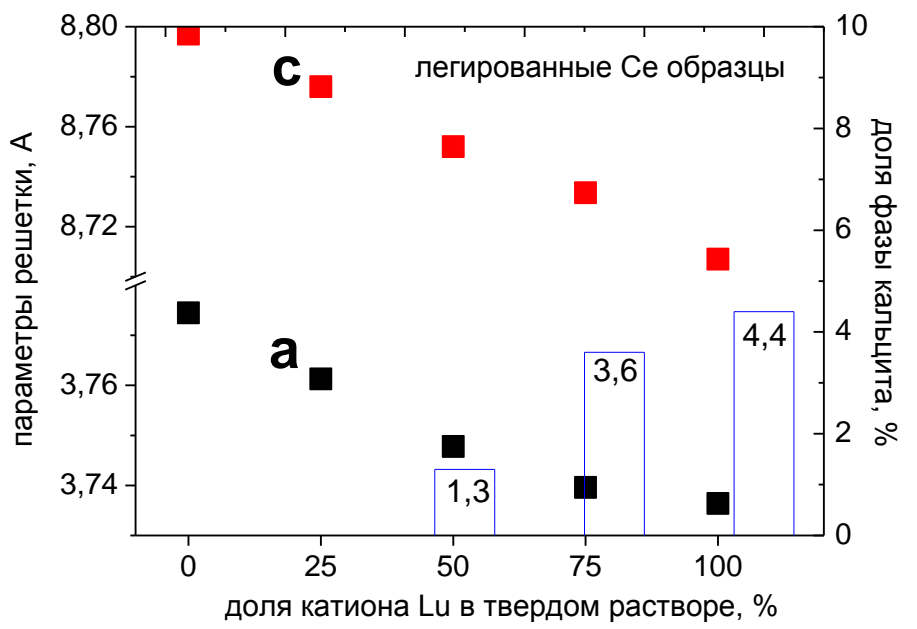
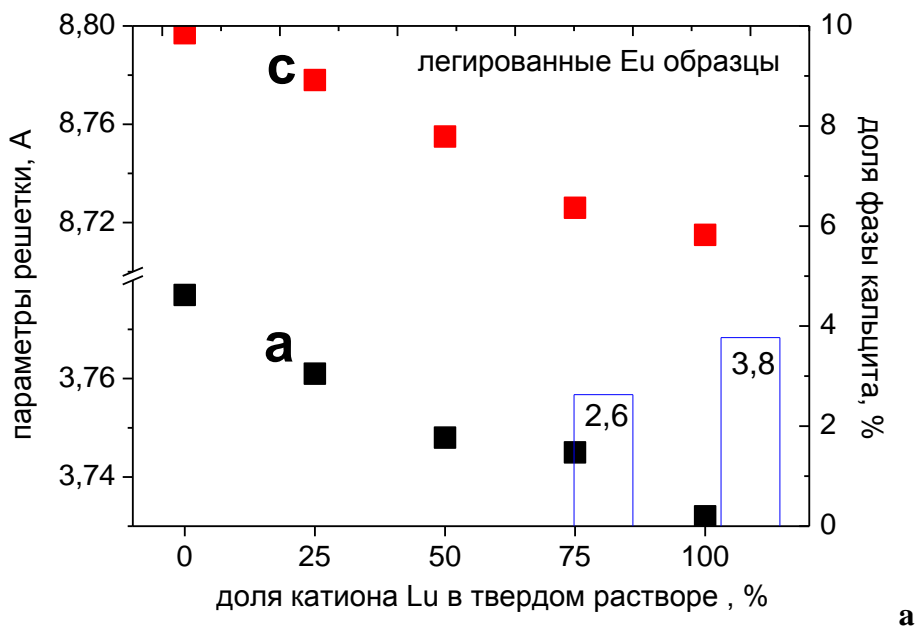


Рисунок 3.1. Зависимость параметров кристаллической решетки *a* и *c* фазы ватерита, а также процентное содержание фазы кальцита в $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{BO}_3:\text{Eu}$ (а) и $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{BO}_3:\text{Ce}$ (б) от значения *x*.

Таблица 3.1. Параметры элементарной ячейки $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{BO}_3:\text{RE}^{3+}$ ($\text{RE} = \text{Ce}, \text{Eu}$) для фаз, изоструктурных ватериту и кальциту.

| | Ватерит, 10^{-10} м | | | Кальцит, 10^{-10} м | | |
|-----------|-----------------------|----------|----------|-----------------------|----------|----------|
| | a | c | V | a | c | V |
| RE | Ce | | | | | |
| x=1 | 3.736 | 8.707 | 105.27 | 4.914 | 16.233 | 339.4 |
| x=0.75 | 3.739 | 8.733 | 105.78 | 4.920 | 16.277 | 341.2 |
| x=0.5 | 3.747 | 8.752 | 106.46 | 4.934 | 16.293 | 343.5 |
| x=0.25 | 3.762 | 8.780 | 107.66 | - | - | - |
| x=0 | 3.774 | 8.797 | 108.54 | - | - | - |
| RE | Eu | | | | | |
| x=1 | 3.732 | 8.715 | 105.13 | 4.914 | 16.23 | 339.5 |
| x=0.75 | 3.745 | 8.726 | 105.96 | 4.92 | 16.32 | 342.2 |
| x=0.5 | 3.748 | 8.755 | 106.52 | - | - | - |
| x=0.25 | 3.761 | 8.778 | 107.52 | - | - | - |
| x=0 | 3.777 | 8.804 | 108.80 | - | - | - |

При низкой температуре $T = 10$ К в каждом из образцов наблюдались как минимум две полосы люминесценции с максимумами в УФ - и видимой области спектра (рисунок 3.2(а)). Максимум УФ - полосы в YBO_3 расположен при 264 нм. При замещении катиона иттрия лютецием максимум полосы люминесценции незначительно смещается в длинноволновую область до 270 нм. Полоса УФ - люминесценции может быть аппроксимирована с использованием одного гауссиана, параметры аппроксимации для каждого из образцов приведены в таблице 3.2. Замещая иттрий лютецием, интенсивность УФ - люминесценции постепенно уменьшается при возбуждении в максимуме низкоэнергетического пика спектра возбуждения.

Максимум длинноволновой полосы люминесценции расположен в видимой области и, в зависимости от образца, смещается от 425 до 450 нм (рисунок 3.2(б)). Для образца $\text{Lu}_{0.65}\text{Y}_{0.35}\text{BO}_3$ наблюдается также дополнительная широкая полоса люминесценции с максимумом, смещенным в коротковолновую область до 350 нм, а также ряд узких полос свечения в области длин волн 590 – 620 нм, которые могут быть связаны со свечением неконтролируемой примеси европия.

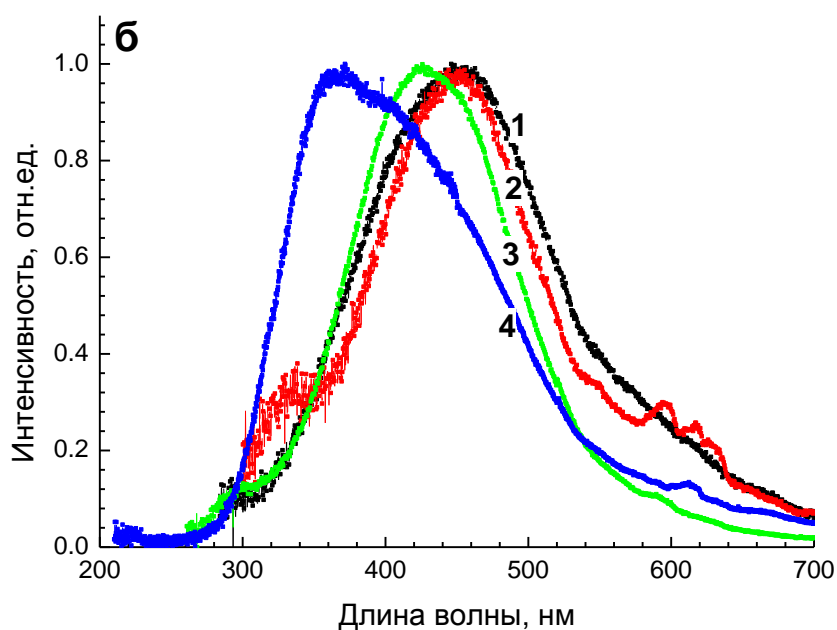
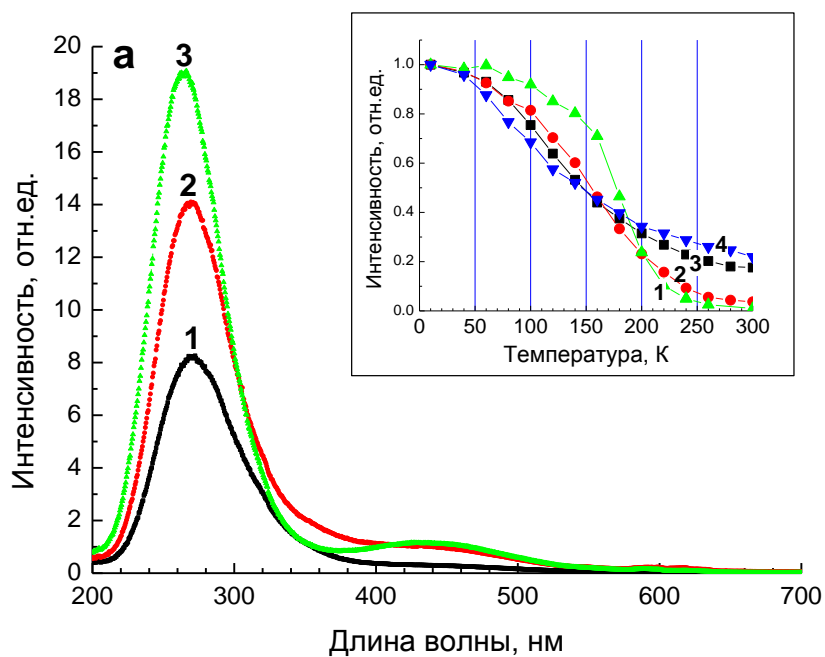


Рисунок 3.2. (а) Спектры УФ - люминесценции для LuVO₃ (1), E_{возб.} = 8.3 эВ, Lu_{0.65}Y_{0.35}VO₃ (2), E_{возб.} = 8.3 эВ и YVO₃ (3), E_{возб.} = 7.75 эВ, T = 10 К. На вставке: Температурная зависимость интенсивности собственной люминесценции YVO₃ (1), E_{возб.} = 7.75 эВ; Lu_{0.65}Y_{0.35}VO₃ (2), E_{возб.} = 8.4 эВ; и LuVO₃ (3), E_{возб.} = 8.4 эВ и люминесценции дефектов для LuVO₃ (4), E_{возб.} = 6.5 эВ. Кривые нормированы к единице.

(б) Спектры люминесценции видимого диапазона для YVO₃ при E_{возб.} = 5.9 эВ (1), Lu_{0.65}Y_{0.35}VO₃ при E_{возб.} = 5.2 эВ (2) и E_{возб.} = 6.5 эВ (4) и LuVO₃ при E_{возб.} = 6.5 эВ (3), T=10 К. Спектры нормированы по интенсивности к единице.

Таблица 3.2. Времена затухания люминесценции и параметры полос свечения АЛЭ.

| Соединение | τ , нс | Положение максимума полосы АЛЭ, эВ* | FWHM, эВ |
|--|--------------------|-------------------------------------|----------|
| YBO ₃ | 2,58 | 4,75 (RT, X-ray) | 0.80 |
| | | 4.71 (LHT, X-ray) | 0.82 |
| | | 4.61 (LHT, UV) | 0.89 |
| Lu _{0.65} Y _{0.35} BO ₃ | 7,14 (8,72)** | 4,61 (RT, X-ray) | 0,82 |
| | | 4.67 (LHT, X-ray) | 0.79 |
| | | 4.52 (LHT, UV) | 0.92 |
| LuBO ₃ | 11,09 (17.89)** | 4,65 (RT, X-ray) | 0,81 |
| | | 4.63 (LHT, X-ray) | 0.83 |
| | | 4.48 (LHT, UV) | 0.95 |

*(в скобках указана температура измерений: RT = 300 К или LHT = 10 К, а также тип возбуждения: X-ray – излучение рентгеновского диапазона, UV – излучение УФ диапазона).

** (значение, представленное в скобках, получено при уменьшении плотности возбуждения в 10 раз).

Спектры возбуждения УФ - люминесценции представлены на рисунке 3.3(а). Спектры нормированы по интенсивности первого пика. В области края ФП 7.5 – 7.8 эВ наблюдается пороговый рост интенсивности с последующим выраженным пиком. Максимумы пиков для LuBO₃ и Lu_{0.65}Y_{0.35}BO₃ совпадают – 8.35 эВ. В YBO₃ положение первого пика смещено в низкоэнергетическую область и составляет 7.7 эВ, при этом пик заметно сужается. При увеличении энергии возбуждения до 14.0 эВ интенсивность в спектрах возбуждения постепенно спадает без ярко выраженных структурных особенностей. В области энергий выше 17 эВ интенсивность в спектрах возбуждения снова начинает расти.

Люминесценция всех трех образцов подвержена температурному тушению при нагревании от 10 до 300 К (рисунок 3.2(а)). Температура, при которой интенсивность люминесценции уменьшается в два раза у LuBO₃, составляет 146 К, у Lu_{0.65}Y_{0.35}BO₃ – 154 К и у LuBO₃ – 176 К. Ход кривой тушения в LuBO₃ и смешанном кристалле более пологий, чем в YBO₃. В результате при T = 300 К УФ - люминесценция в YBO₃, в отличие от LuBO₃ и Lu_{0.65}Y_{0.35}BO₃, полностью потушена. Люминесценция видимого диапазона

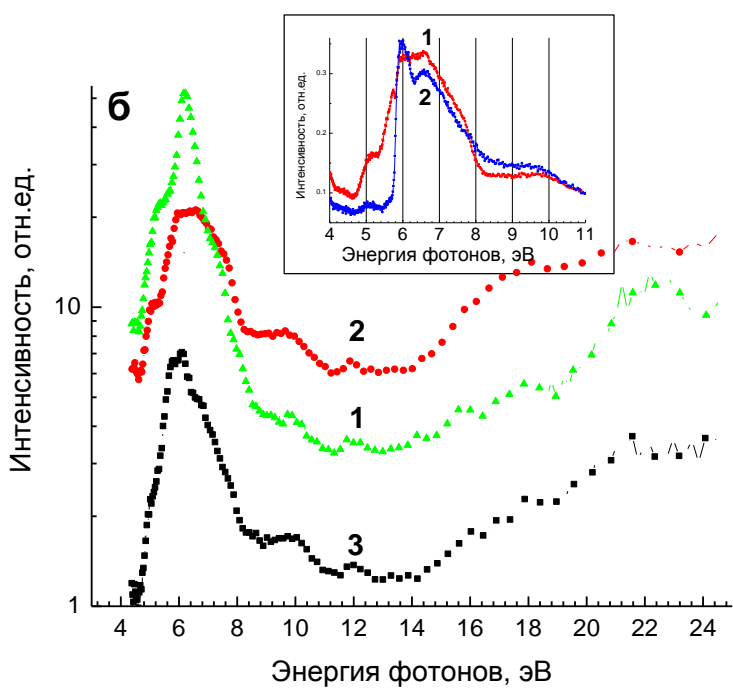
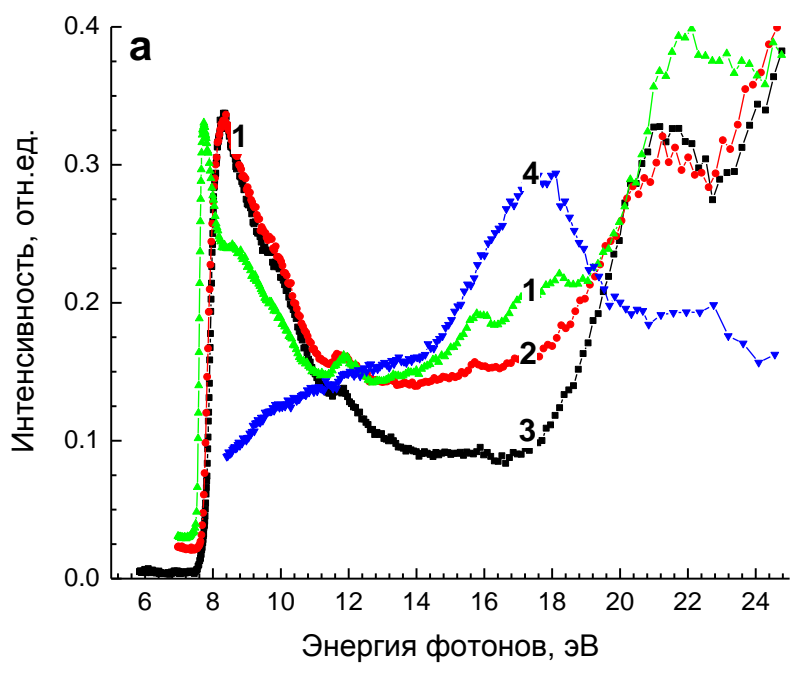


Рисунок 3.3 (а) Спектры возбуждения собственной люминесценции ($\lambda_{\text{люм}} = 270 \text{ нм}$) для YVO_3 (1), $\text{Lu}_{0.65}\text{Y}_{0.35}\text{VO}_3$ (2) и LuVO_3 (3), $T = 10 \text{ К}$. Кривая 4 представляет отношение спектров возбуждения люминесценции при $\lambda_{\text{люм}} = 450 \text{ нм}$ и 270 нм для $\text{Lu}_{0.65}\text{Y}_{0.35}\text{VO}_3$. (б) Спектры возбуждения люминесценции дефектов для YVO_3 (1), $\text{Lu}_{0.65}\text{Y}_{0.35}\text{VO}_3$ (2) и LuVO_3 (3) при $\lambda_{\text{люм}} = 450 \text{ нм}$, $T = 10 \text{ К}$. На вставке: спектры возбуждения люминесценции $\text{Lu}_{0.65}\text{Y}_{0.35}\text{VO}_3$ при $\lambda_{\text{люм}} = 450 \text{ нм}$ (1) и $\lambda_{\text{люм}} = 350 \text{ нм}$ (2).

также испытывает температурное тушение, как видно на примере LuVO_3 . Ход этой кривой практически повторяет таковую для УФ - люминесценции.

Относительная интенсивность люминесценции видимого диапазона последовательно убывает в ряду YVO_3 , $\text{Lu}_{0.65}\text{Y}_{0.35}\text{VO}_3$, LuVO_3 при возбуждении люминесценции в первом пике спектра возбуждения (5.7 – 6.6 эВ). Интенсивность люминесценции существенно уменьшается при возбуждении в области края ФП. Рост интенсивности в спектре возбуждения начинается только от 14 эВ. Отметим, что при возбуждении в области ФП относительная интенсивность длинноволновой люминесценции наибольшая у смешанного кристалла.

Спектры возбуждения для полос длинноволновой люминесценции представлены на рисунке 3.3(б). Спектры возбуждения для разных образцов измерены в аналогичных условиях эксперимента, поэтому они несут информацию об относительной интенсивности люминесценции образцов. Длинноволновая люминесценция наиболее эффективно возбуждается в области прозрачности боратов. В области энергий 4.5 – 8.1 эВ наблюдается широкий неэлементарный пик с плечами на высокоэнергетическом и низкоэнергетическом спадах при 5.2 и 7.3 эВ. Максимум широкого пика наблюдается в области 5.7 - 6.6 эВ, его положение зависит от соединения. Спектры возбуждения полос люминесценции при 430 и 350 нм образца $\text{Lu}_{0.65}\text{Y}_{0.35}\text{VO}_3$ практически совпадают. Это можно связать с сильным спектральным перекрытием полос люминесценции, в результате чего спектры возбуждения двух полос дают вклад друг в друга. Однако для длинноволновой полосы в спектре возбуждения присутствует дополнительный пик при 5.2 эВ, отсутствующий в спектре возбуждения полосы при 350 нм. Именно в этом пике возможно селективное возбуждение полосы люминесценции при 450 нм.

Отметим основные отличия спектров люминесценции и возбуждения люминесценции боратов, возникающие при нагревании образцов от 10 до 300 К.

Вместо УФ полосы при 264 нм в YVO_3 при 300 К наблюдается дополнительная полоса люминесценции с максимумом при 290 нм (рисунок 3.4, вставка). Спектр возбуждения этой полосы представлен на рисунке 3.4 и существенно отличается от спектра возбуждения УФ - полосы с максимумом при 264 нм (рисунок 3.3(а)). Люминесценция при 290 нм возбуждается в области прозрачности YVO_3 , причем пики возбуждения антибатны пикам, которые наблюдаются в спектре возбуждения длинноволновой люминесценции при 450 нм ($T = 300 \text{ K}$). В области края ФП спектры возбуждения этих двух полос совпадают, их интенсивность постепенно растет по мере увеличения энергии возбуждения.

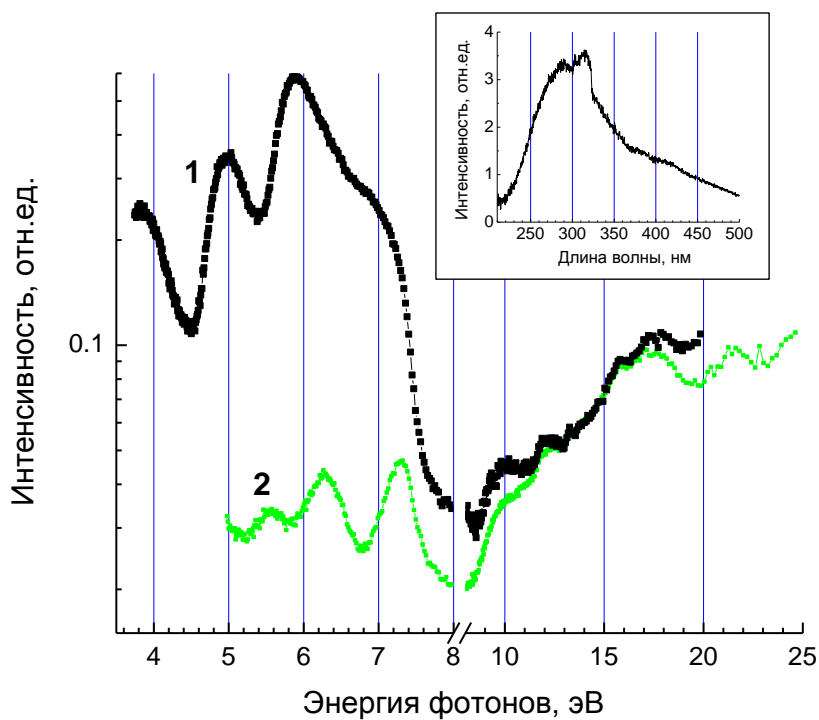


Рисунок 3.4. Спектры возбуждения люминесценции YVO_3 при $T = 300 \text{ K}$ для $\lambda_{\text{люм.}} = 430 \text{ нм}$ (1) и $\lambda_{\text{люм.}} = 290 \text{ нм}$ (2). На вставке: спектр люминесценции при $E_{\text{возб.}} = 9 \text{ эВ}$.

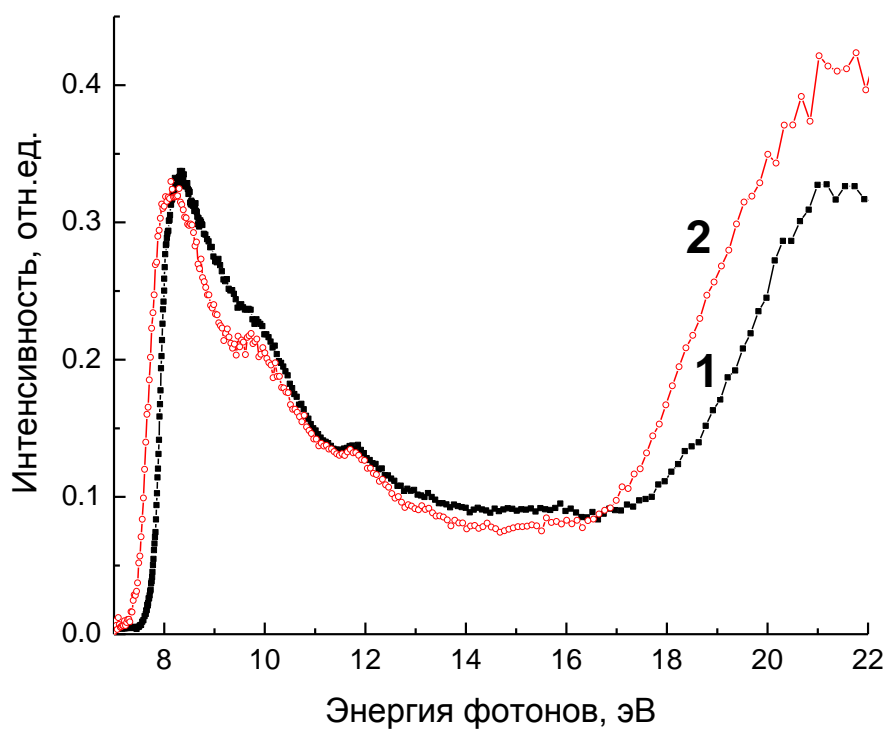


Рисунок 3.5. Спектры возбуждения УФ – люминесценции ($\lambda_{\text{люм.}} = 270 \text{ нм}$) при $T = 10 \text{ K}$ (1) и $T = 300 \text{ K}$ (2) в LuVO_3 . Спектры нормированы по интенсивности первого пика возбуждения.

Другое отличие при повышении температуры до 300 К можно отметить в спектрах возбуждения УФ - люминесценции $\text{Lu}_{0.65}\text{Y}_{0.35}\text{VO}_3$ и LuVO_3 . Наблюдается смещение порога возбуждения в область низких энергий на 0.2 - 0.3 эВ в области края ФП и на ~ 1.0 эВ в области роста интенсивности при $E_{\text{возб.}} > 17$ эВ (рисунок 3.5).

Как уже было показано выше, в УФ области спектра для LuVO_3 и YVO_3 , а также в $\text{Lu}_{0.65}\text{Y}_{0.35}\text{VO}_3$ при $T = 300$ К присутствуют две перекрывающиеся полосы люминесценции с максимумами при 260-270 нм и при 290 нм. Первая полоса обладает быстрой кинетикой затухания и именно эта полоса становится доминирующей при охлаждении образца до 10 К. Предполагается, что именно эта полоса является собственной люминесценцией боратов иттрия и лютеция и вызвана свечением АЛЭ. В пользу этого предположения свидетельствуют следующие экспериментальные данные.

Значение низкоэнергетического порога возбуждения люминесценции – 7.5 эВ удовлетворительно согласуется с существующими оценками величины E_g в борате иттрия 7.0 -7.1 эВ [20, 111]. Перенос энергии на центры собственной люминесценции начинается в области края ФП, который в оксидах обычно описывается правилом Урбаха [133]. Из этого правила следует, что при увеличении температуры край ФП смещается в низкоэнергетическую область за счет роста величины электрон-фононного взаимодействия. Низкоэнергетический порог в спектре возбуждения УФ - люминесценции также сдвигается с увеличением температуры в область высоких энергий (рисунок 3.5), следуя за смещением края ФП. Величина сдвига 0.2 эВ характерна для спектров возбуждения собственной люминесценции в сложных оксидах [134].

Таким образом, УФ - люминесценция возбуждается от края ФП и не возбуждается в области прозрачности кристалла, что характерно именно для собственной люминесценции.

3.2.2. Люминесценция при высокоэнергетическом возбуждении

При энергии возбуждения 130 эВ при $T = 300$ К для боратов наблюдается широкая полоса люминесценции с максимумом в УФ области (рисунок 3.6(a)). Узкий пик при 313 нм связан с наличием в образцах неконтролируемой примеси Gd^{3+} . Положение максимума полосы люминесценции зависит от образца и составляет 290 нм для YVO_3 и 275 нм для LuVO_3 и $\text{Lu}_{0.65}\text{Y}_{0.35}\text{VO}_3$. Использование время - разрешенной спектроскопии позволило определить, что полоса люминесценции является неэлементарной – положение пика зависит от временной задержки измерения спектра люминесценции

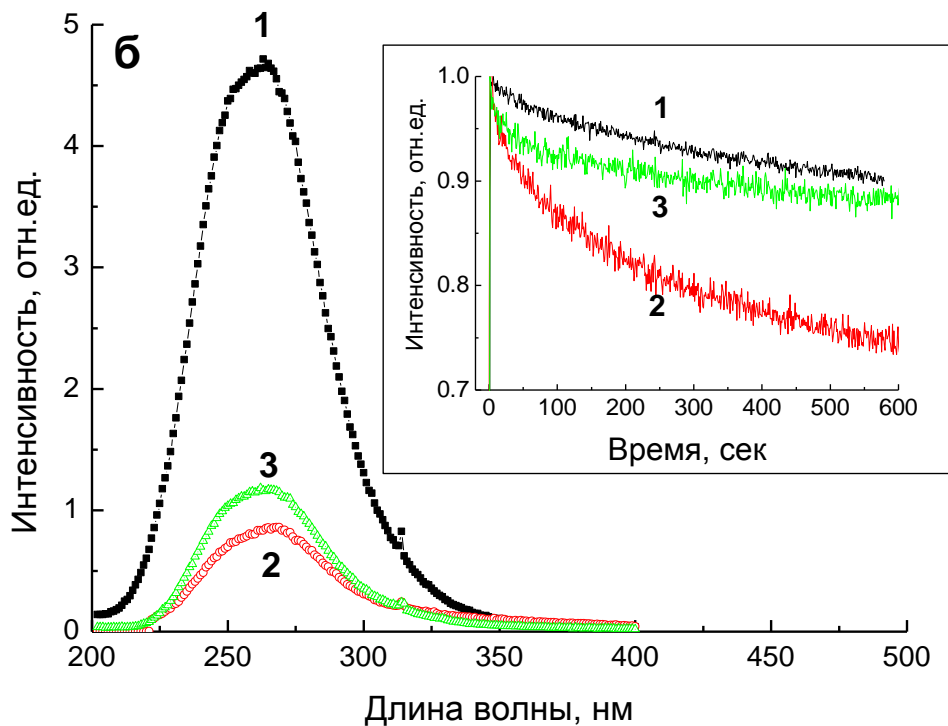
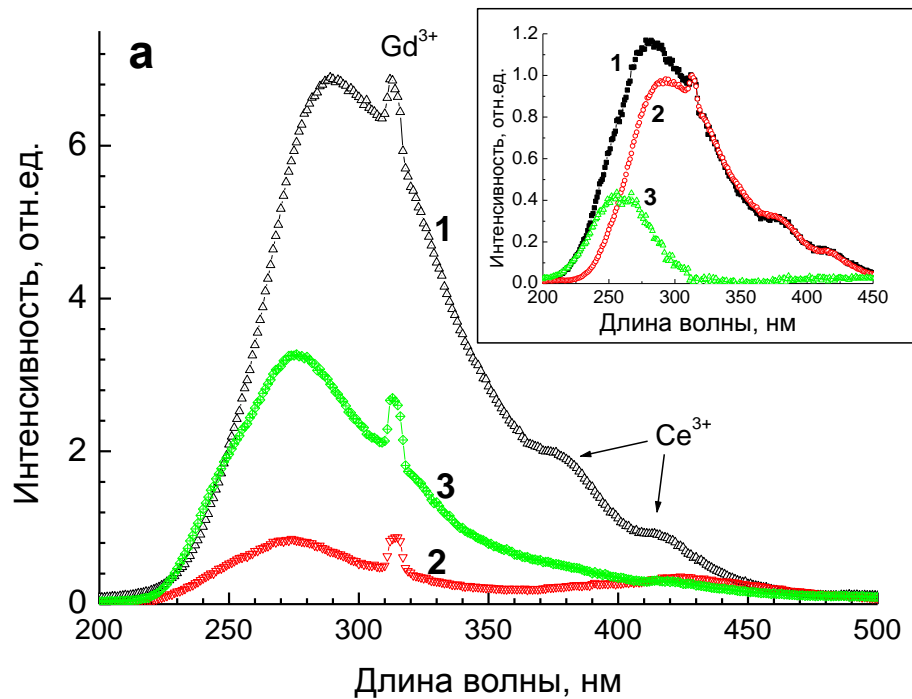


Рисунок 3.6. Спектры люминесценции YBO_3 (1), $\text{Y}_{0.35}\text{Lu}_{0.65}\text{VO}_3$ (2) и LuVO_3 (3) при $E_{\text{возб.}} = 130\text{ эВ}$ при $T = 300\text{ K}$ (а) и $T = 10\text{ K}$ (б). На вставке рисунка 3.6 (а): время - разрешенный спектр люминесценции YBO_3 , измеренный в «быстром» 0 - 6.4 нс (1) и «медленном» временном окне 40 - 80 нс (2), а также разность этих спектров (3), $T = 300\text{ K}$. На вставке рисунка 6(б): Деградация интенсивности люминесценции в YBO_3 (1), $\text{Y}_{0.35}\text{Lu}_{0.65}\text{VO}_3$ (2) и LuVO_3 (3), $E_{\text{возб.}} = 130\text{ эВ}$, $\lambda_{\text{люм.}} = 260\text{ нм}$, $T = 10\text{ K}$.

после импульса СИ (рисунок 3.6(а), вставка). Разность спектров люминесценции, измеренных в быстрых и медленных временных воротах, представляет элементарную полосу с максимумом при 260 нм (4.75 эВ). Параметры полос, полученных из разности спектров для каждого из образцов, представлены в таблице 3.2. Смещение максимума неэлементарной полосы от 290 нм в YVO_3 до 275 нм в $LuVO_3$ и $Lu_{0.65}Y_{0.35}VO_3$ связано с увеличением относительного вклада коротковолновой полосы в спектр люминесценции.

Кинетики затухания люминесценции при $T = 300$ К представлены на рисунке 3.7 и состоят из быстрой компоненты со временем затухания порядка 10^{-8} сек и медленной компоненты, которая формирует пьедестал. Время затухания быстрой компоненты увеличивается при переходе от YVO_3 к $LuVO_3$. Изменение потока фотонов СИ на образце также приводит к изменению времени затухания люминесценции. При уменьшении потока фотонов на один порядок время затухания люминесценции увеличивается. В таблице 3.2 приведены времена затухания люминесценции боратов, полученные из кинетик затухания люминесценции при разной плотности возбуждения. Профиль спектров люминесценции при изменении плотности падающих на образец фотонов не изменяется. Медленная компонента затухания, видимо, является характеристикой длинноволновой полосы с максимумом в области 290 нм. Действительно, наибольший уровень пьедестала для быстрой компоненты кинетики наблюдается для образца YVO_3 , в котором длинноволновая полоса имеет наибольший относительный вклад. Вероятно, из-за существенного вклада пьедестала в кинетику затухания свечения для образца YVO_3 не наблюдалось изменение времени затухания быстрой компоненты от плотности возбуждающего излучения.

При понижении температуры до 10 К спектр люминесценции смещается в коротковолновую область, и люминесценция наблюдается в виде одной полосы (рисунок 3.6(б)). Профиль полосы не зависит от временной задержки измерений после импульса СИ. Положение максимума этой полосы хорошо согласуется с соответствующими значениями, полученными из разности быстрой и медленной компонент при $T = 300$ К. Интенсивность люминесценции при 10 К увеличивается приблизительно в десять раз по сравнению с 300 К. При этом наблюдается постепенное уменьшение интенсивности люминесценции при продолжительном облучении образца мягким рентгеном (рисунок 3.6(б), вставка). Наиболее выраженная деградация происходит у смешанного кристалла. За время облучения 600 сек интенсивность люминесценции уменьшается на 25%.

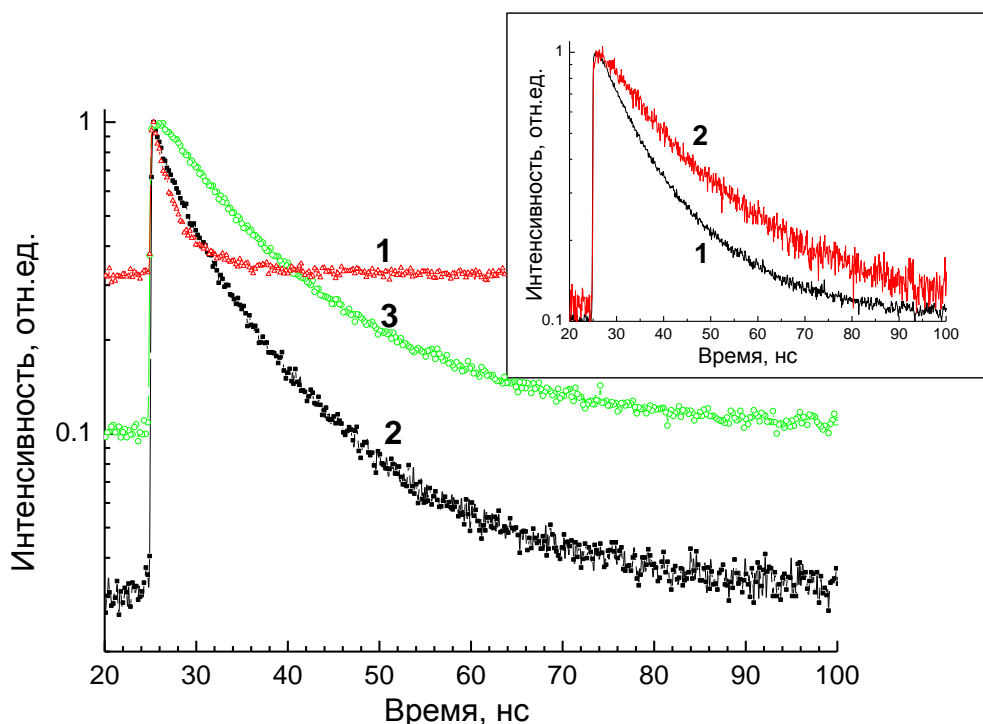


Рисунок 3.7. Кинетики затухания люминесценции YBO_3 (1), $\text{Y}_{0.35}\text{Lu}_{0.65}\text{BO}_3$ (2) и LuBO_3 (3) при $E_{\text{возб.}} = 130$ эВ, $\lambda_{\text{люм.}} = 270$ нм, $T = 300$ К. На вставке: кинетики затухания люминесценции LuBO_3 при потоке фотонов на образце $\sim 10^{12}$ (1) и 10^{11} фот*сек $^{-1}$ (2).

3.2.3. Природа люминесценции беспримесных боратов

Собственная люминесценция сложных оксидов часто представляет собой свечение АЛЭ. Результаты, полученные из спектров возбуждения люминесценции и кинетик затухания, свидетельствуют в пользу этого механизма люминесценции в боратах иттрия и лутеция.

Поведение спектра возбуждения в области ФП, а именно, уменьшение интенсивности после первого пика, является характерным для экситонного типа передачи энергии на центр собственной люминесценции. Интенсивность люминесценции АЛЭ наиболее высока в области прямого создания экситонов. Положение первого пика в спектре возбуждения УФ люминесценции при 7.75 эВ, по-видимому, соответствует прямому созданию экситонов в YBO_3 . Как будет показано ниже, положение максимума этого пика не превышает ширину E_g . С ростом энергии возбуждения в кристалле начинают создаваться разделенные e-h пары. Среднее расстояние между компонентами пары увеличивается с ростом энергии возбуждения. При этом вероятность для разделенных дырок и электронов связаться в экситон

уменьшается, что приводит к уменьшению интенсивности люминесценции, наблюдаемому в спектрах возбуждения люминесценции боратов.

Кинетика затухания УФ – люминесценции зависит от плотности падающих фотонов рентгеновского диапазона. При увеличении плотности синхротронного излучения на один порядок (от 10^{11} до 10^{12} фот*сек⁻¹) наблюдается ускорение начального этапа затухания люминесценции. Аналогичные эффекты ускорения кинетики затухания АЛЭ наблюдались ранее в широкозонных диэлектриках, в частности, в других сложных оксидах – вольфрамате кадмия при возбуждении высшими гармониками титан-сапфирового лазера [135], а также в вольфраматах цинка и свинца при возбуждении четвертой гармоникой лазера YAG:Nd высокой мощности [136, 137]. Эффект связан с тем, что при высокой плотности возбуждающего излучения концентрация экситонов на начальном этапе релаксации настолько велика, что расстояние между ними не превышает радиус диполь-дипольного взаимодействия. Возникающее при этом взаимодействие между экситонами приводит к безызлучательной релаксации одного из них и передаче энергии другому посредством Оже процесса. В результате безызлучательного тушения части экситонов на начальном этапе релаксации энергии происходит ускорение кинетики затухания и ее отклонение от экспоненциального закона. В вольфрамате кадмия была проведена оценка расстояния, на котором должны находиться экситоны, чтобы такой процесс стал возможен, эта величина составила около 2,1 нм. Изменение времени затухания люминесценции при изменении плотности возбуждения характерно именно для люминесценции экситонов. Наблюдение такого эффекта в боратах является дополнительным подтверждением предположения об экситонной природе УФ – полосы люминесценции. Отметим, что также проводилось изучение зависимости поведения кинетик затухания люминесценции Ce^{3+} в боратах иттрия и лютеция от плотности падающего СИ. Изменений в кинетиках затухания в этом случае нами не наблюдалось, так как люминесценция церия носит рекомбинационный, а не экситонный характер (см. пункт 3.4). Отметим также, что времена затухания свечения АЛЭ составляют несколько наносекунд, что свидетельствует о синглетном характере экситонов в исследованных боратах.

Вопрос о том, где происходит автолокализация экситонов, требует привлечения информации о кристаллической структуре и структуре энергетических зон. Бораты принадлежат к классу тройных оксидов, которые содержат анионные группы с сильной внутриаомной ковалентной связью. Для кристаллической структуры ватерита характерны треугольники из тетраэдров BO_4 , которые связаны вершинами, так что

находящиеся в вершинах тетраэдров атомы кислорода участвуют в формировании сразу двух комплексов BO_4 . Таким образом, логично предположить, что природа УФ полосы связана со свечением экситонов, автолокализованных на комплексах BO_4^{5-} . Ранее для целого ряда боратов было показано, что автолокализация экситонов происходит именно на оксианионном комплексе [80, 81, 138,]. Важным аргументом в пользу такого вывода служили данные расчетов структуры энергетических зон, согласно которым дно зоны проводимости и потолок валентной зоны, как правило, формируются из электронных состояний этого комплекса.

Расчет структуры энергетических зон боратов иттрия и лютеция проводился в работах [20, 73]. Валентная зона YVO_3 разделена на одну широкую и две узкие подзоны. Верхняя часть валентной зоны состоит преимущественно из $2p$ состояний кислорода, которые слабо гибридизированы с состояниями бора. На дне зоны проводимости YVO_3 находится узкая отщепленная подзона, сформированная в основном $4d$ состояниями Y. Выше по энергиям расположена основная часть зоны проводимости, которая сформирована электронными состояниями иттрия с некоторым вкладом электронных состояний бора. С возрастанием энергии гибридизация электронных состояний иттрия и бора возрастает.

Для LuVO_3 , кристаллизующегося в структурном типе ватерита в глубине валентной зоны появляются $4f$ состояния лютеция. Вблизи дна зоны проводимости доминируют электронные состояния $5d$ Lu, которые, однако, не формируют отщепленную подзону. Несвязывающие состояния бора появляются в зоне проводимости при энергиях выше 10 эВ. Таким образом, электронные состояния бора не принимают заметного участия в формировании как дна ЗП, так и потолка ВЗ. Поэтому можно предположить, что дырочная компонента экситона в YVO_3 и LuVO_3 , локализована на состояниях $2p$ O, тогда как электронная – на d состояниях катиона Y/Lu. Отметим, что d – состояния иттрия на дне зоны проводимости более локализованы по сравнению с состояниями лютеция и формируют узкую отщепленную подзону. Именно с этим отличием может быть связан более узкий профиль первого пика в спектре возбуждения люминесценции АЛЭ в YVO_3 по сравнению с LuVO_3 . С наличием локализованной подзоны в YVO_3 также может быть связана более интенсивная люминесценция АЛЭ в YVO_3 по сравнению с LuVO_3 при возбуждении в области прямого создания экситонов, а также более быстрые времена затухания люминесценции. Для смешанного кристалла характерны промежуточные значения как для интенсивности свечения АЛЭ, так и для времени затухания люминесценции, что, видимо, связано с

постепенным изменением этих величин при замене катиона иттрия лютецием. Отметим, что при рентгеновском возбуждении интенсивность свечения АЛЭ в смешанном кристалле ниже, чем в LuVO_3 , что вызвано более выраженной деградацией люминесценции смешанного кристалла под облучением (рисунок 3.2(б)). Более выраженная деградация люминесценции в смешанном кристалле вызвана появлением дефектов кристаллической структуры и может быть связана с наличием в нем относительно высокой концентрации фазы кальцита.

Результаты измерений спектроскопии с временным разрешением при рентгеновском возбуждении показали, что при комнатной температуре полоса УФ - люминесценции изученных боратов является неэлементарной. Кроме полосы свечения АЛЭ присутствует дополнительная полоса при ~ 290 нм с медленной кинетикой затухания ($\tau > 10^{-6}$ сек).

Проведем анализ спектра возбуждения полосы при 290 нм для YVO_3 , где люминесценция АЛЭ при 300 К полностью потушена. В отличие от свечения АЛЭ эта полоса люминесценции эффективно возбуждается в области прозрачности боратов, в спектре возбуждения наблюдаются пики при 5.55, 6.25 и 7.3 эВ. Это позволяет предположить, что полоса вызвана излучательными переходами на дефектах кристаллической структуры. Интенсивность люминесценции существенно уменьшается, когда энергия возбуждения достигает края ФП. В этой области происходит прямое создание экситонов, которые обеспечивают перенос энергии к конкурирующей полосе свечения АЛЭ (потушенной в YVO_3 при 300 К). Дальнейший рост энергии возбуждения приводит к постепенному увеличению интенсивности люминесценции при $E_{\text{возб.}} > 8.3$ эВ. Такое поведение спектра возбуждения характерно для рекомбинационного типа переноса энергии на центр свечения, когда происходит последовательный захват носителей заряда на центр свечения [139]. Таким образом, рост интенсивности свечения при $E_{\text{возб.}} > 8.3$ эВ свидетельствует о появлении свободных носителей заряда, а это значение является оценкой ширины запрещенной зоны YVO_3 . Отметим, что данная оценка существенно превышает оценки, сделанные ранее – 7.0 – 7.1 эВ [20, 111]. При этом в работе [20] значение ширины запрещенной зоны получено из результатов теоретических расчетов структуры энергетических зон, которые, как правило, дают заниженные значения E_g .

Проведение анализа спектров возбуждения полосы при 290 нм в борате лютеция и смешанном кристалле затруднительно из-за значительного вклада спектра возбуждения свечения АЛЭ. Действительно, относительный вклад свечения АЛЭ в УФ -

люминесценцию заметно увеличивается в LuVO_3 и $\text{Lu}_{0.65}\text{Y}_{0.35}\text{VO}_3$ при рентгеновском возбуждении при 300 К (рисунок 3.2(а)). Такое поведение согласуется с температурной зависимостью АЛЭ при УФ возбуждении, из которой следует, что свечение АЛЭ в борате иттрия наиболее подвержено температурному тушению. Это не позволяет корректно определить ширину запрещенной зоны бората лютеция, однако, схожее поведение спектров возбуждения АЛЭ позволяет предположить, что E_g в LuVO_3 и смешанном кристалле не будут сильно отличаться от таковой для YVO_3 . Отметим, что ранее значение ширины запрещенной зоны для $\text{LuVO}_3:\text{Ce}^{3+}$ было оценено как $E_g > 7.75$ эВ [105], что согласуется с результатами диссертационной работы.

Люминесценция видимого спектрального диапазона также возбуждается в области прозрачности и может быть приписана свечению на дефектах кристаллической структуры, аналогично полосе при 290 нм. По представленным данным сложно делать однозначные выводы о природе дефектов, отвечающих за полосы при 290 нм и видимого диапазона. Однако можно предположить, что природа дефектов, отвечающих за эти полосы, разная. Это следует из антибатного поведения спектров возбуждения этих полос люминесценции в области прозрачности YVO_3 . Другой особенностью спектра возбуждения люминесценции видимого диапазона является его поведение в области ФП при низких температурах (рисунок 3.3(б)). Отметим выраженный рост интенсивности люминесценции уже при $E_{\text{возб.}} > 14$ эВ. Рост наблюдается при энергиях, существенно превышающих E_g , однако, низкоэнергетический порог роста расположен ниже порога размножения электронных возбуждений – 17 эВ, полученного при анализе спектра возбуждения люминесценции АЛЭ. Согласно работе [140] процесс размножения электронных возбуждений может происходить за счет Оже – релаксации высокоэнергетического электрона (или дырки) с созданием (I) вторичной электрон дырочной пары, или (II) вторичного экситона, или (III) возбужденного центра, связанного с дефектами кристаллической структуры. Энергии возбуждения, при которой начинается рост – 14 эВ, достаточно только для третьего из перечисленных процессов. Таким образом, рост в спектре возбуждения люминесценции видимого диапазона, связан с размножением электронных возбуждений через резонансную передачу энергии дефектам от высокоэнергетических электронов (ударная ионизация дефектов). Отношение спектров возбуждения люминесценции дефектов и АЛЭ представлено на рисунок 3.3(а) (кривая 4). Такое сравнение спектров возбуждения позволяет разделить процессы размножения электронных возбуждений, вызванные разными механизмами, а также избавиться от искажений спектров возбуждения, связанных с приповерхностными

потерями и потерями на отражение [140, 141]. Отношение спектров возбуждения длинноволновой полосы и АЛЭ представляет собой гладкую кривую без выраженных особенностей, присущих спектрам возбуждения люминесценции. Рост интенсивности начинается при 14 эВ, когда становится возможным размножение через ударную ионизацию дефектов. Максимальной относительной эффективности этот процесс достигает при 17.5 эВ, при более высоких энергиях возбуждения размножение электронных возбуждений также становится возможным за счет создания вторичных электрон - дырочных пар. Это проявляется в постепенном уменьшении интенсивности в области 18 – 21 эВ.

В смешанном кристалле возможно возникновение дополнительных дефектов по сравнению с YVO_3 и $LuVO_3$. Действительно, в $Lu_{0.65}Y_{0.35}VO_3$ появляется дополнительная полоса люминесценции в области 350 нм, что свидетельствует о наличии дополнительных дефектов кристаллической структуры смешанного кристалла.

Интенсивность полосы видимого диапазона уменьшается в ряду YVO_3 , $Lu_{0.65}Y_{0.35}VO_3$, $LuVO_3$ при внутрицентровом возбуждении дефектов, аналогично уменьшению интенсивности люминесценции АЛЭ. Однако при межзонном возбуждении интенсивность полосы видимого диапазона в $Lu_{0.65}Y_{0.35}VO_3$ заметно выше, чем в YVO_3 и $LuVO_3$ (рисунок 3.3(б)). Таким образом, в смешанном кристалле относительно высока вероятность захвата на центры рекомбинационной люминесценции разделенных электронов и дырок, созданных при межзонном возбуждении. Тот факт, что этот эффект наблюдается именно при межзонном возбуждении согласуется с предложенной идеей увеличения светового выхода в результате возможного уменьшения среднего расстояния между термализованными e и h .

Проявление такого эффекта в смешанных кристаллофосфорах $Lu_xY_{1-x}VO_3$ позволяет рассматривать их в качестве потенциальных матриц для сцинтилляционных материалов, которые могут обладать повышенным световым выходом по сравнению с боратами иттрия и лютеция. И потому мы продолжили исследование этих интересных кристаллов, но уже активированных РЗЭ Eu^{3+} и Ce^{3+} , которые обычно используются для практических применений.

3.3 Люминесцентные свойства боратов, активированных европием

3.3.1 Спектры люминесценции $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{BO}_3:\text{Eu}^{3+}$

Спектры люминесценции серии смешанных кристаллофосфоров $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{BO}_3:\text{Eu}^{3+}$ представлены на примере образца с $x = 0.75$ (рисунке 3.8). С использованием селективного возбуждения были получены спектры люминесценции, характерные для всех образцов серии (рисунок 3.8, 1), а также для образцов, в которых была обнаружена фаза кальцита (рисунок 3.8, 2). Люминесценция в виде узких линий в области 575-720 нм типична для соединений, активированных ионами Eu^{3+} , и соответствует внутрицентровым $^5\text{D}_0\text{-}^7\text{F}_j$, ($j = 0,1,2,3,4$) электронным переходам в ионе Eu^{3+} . Спектр, характерный для всех образцов серии, видимо, связан со свечением Eu^{3+} в боратах, кристаллизовавшихся в структурном типе ватерита. Структура спектра согласуется с литературными данными [88]. Структура спектра люминесценции Eu^{3+} , наблюдавшегося в образцах, в которых присутствует фаза кальцита (рисунок 3.8, 2), заметно отличается от структуры, характерной для фазы ватерита. При этом спектр не может быть приписан свечению Eu^{3+} , находящегося непосредственно в фазе кальцита. Согласно [88], такой спектр характеризуется наличием всего двух узких линий в области 590 нм, тогда как в наблюдаемом спектре полос существенно больше. Вероятно, при наличии фазы кальцита в смешанном кристалле часть Eu^{3+} попадает в узлы с симметрией окружения, искаженной наличием близлежащей фазы кальцита.

Относительная интенсивность спектров люминесценции для серии смешанных кристаллофосфоров $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{BO}_3:\text{Eu}^{3+}$ при ВУФ- и рентгеновском возбуждении получена путем интегрирования по спектру люминесценции в области 570 – 720 нм (рисунок 3.8). Энергия ВУФ-возбуждения (11 эВ) превышает значение ширины запрещенной зоны данных боратов. Максимальная интенсивность наблюдалась при промежуточных относительных концентрациях катионов замещения. Так, при ВУФ-возбуждении максимум интенсивности достигается при $x = 0.5$, тогда как при рентгеновском возбуждении - при $x = 0.25$. По мере приближения к однокатионному составу бората интенсивность люминесценции постепенно уменьшается.

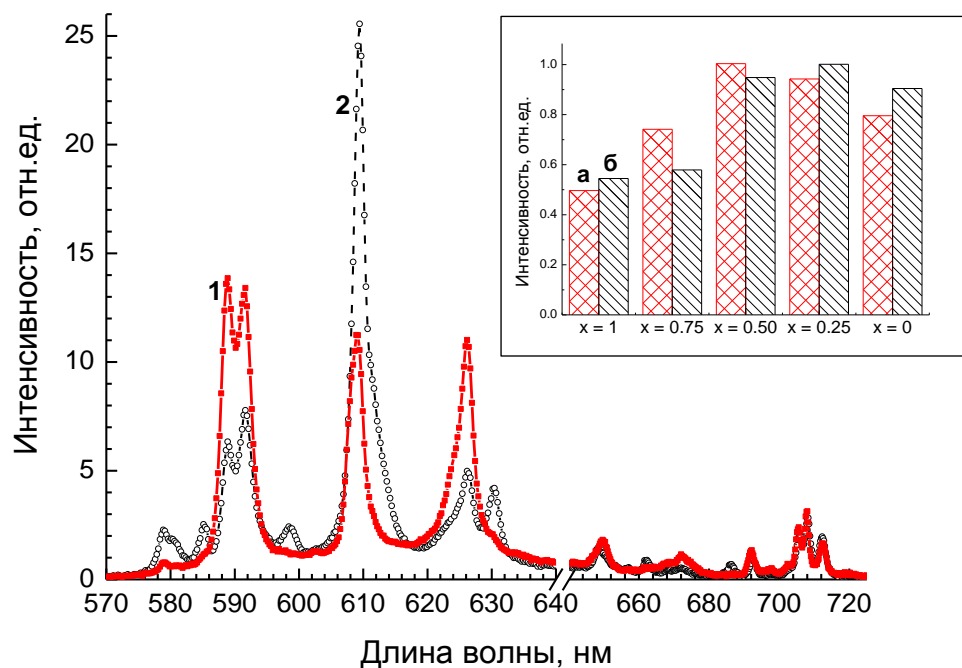


Рисунок 3.8. Спектры люминесценции $\text{Lu}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{VO}_3:\text{Eu}^{3+}$ при $E_{\text{возб.}} = 5.4$ эВ (1) и 5.9 эВ (2), $T = 300$ К. На вставке: Относительная интенсивность спектров люминесценции для серии $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{VO}_3:\text{Eu}^{3+}$ при $E_{\text{возб.}} = 11$ эВ (а) и рентгеновском возбуждении 30 кэВ (б).

3.3.2 Спектры возбуждения люминесценции $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{VO}_3:\text{Eu}^{3+}$

На рисунке 3.9(а) представлены спектры возбуждения люминесценции $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{VO}_3:\text{Eu}^{3+}$. В области 2.5–4.5 эВ наблюдается ряд узких низкоинтенсивных полос, характерных для внутрицентровых f-f переходов в Eu^{3+} . Наиболее интенсивные пики приписываются $^5\text{D}_2 - ^7\text{F}_0$, $^5\text{L}_6 - ^7\text{F}_0$, $^5\text{D}_4 - ^7\text{F}_0$, $^5\text{H}_1 - ^7\text{F}_0$ переходам в ионе Eu^{3+} . Положение и относительная интенсивность пиков в этом диапазоне не зависит от конкретного образца, что является косвенным подтверждением одинаковой концентрации европия в исследуемой серии. Электронные переходы между различными термами f оболочки запрещены в дипольном приближении, поэтому интенсивность полос относительно невелика. В области 4,5-7,0 эВ наблюдается интенсивный широкий неэлементарный пик, связанный с возбуждением люминесценции в полосе с переносом заряда с кислорода на европий (рисунок 3.9(б)). Интенсивность этого пика превышает интенсивность узких полос в низкоэнергетической области примерно на два порядка.

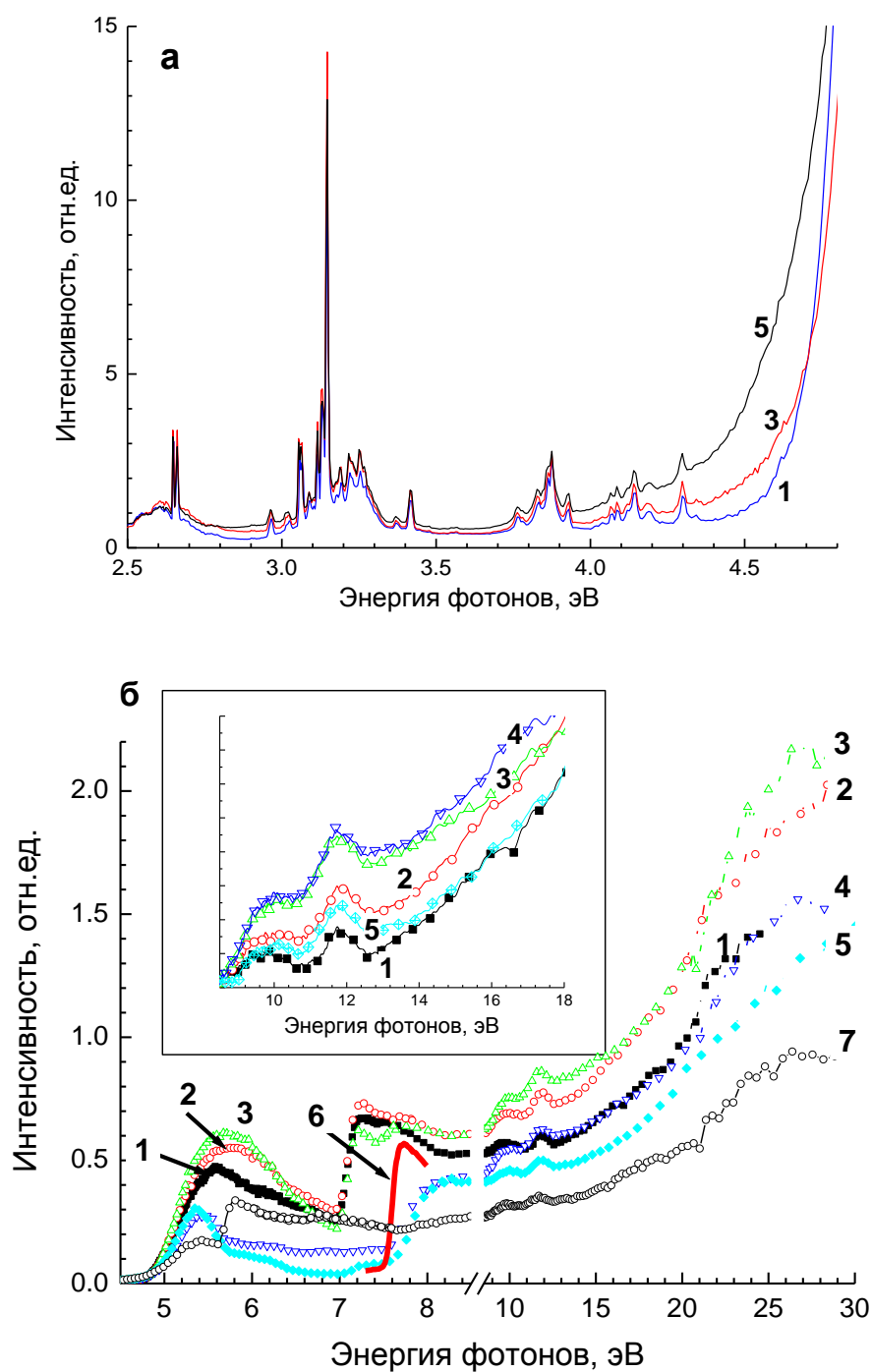


Рисунок 3.9. Спектры возбуждения люминесценции $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{VO}_3:\text{Eu}^{3+}$ в области 2.5 – 4.7 эВ (а) и в области 4.5 – 30 эВ (б), $\lambda_{\text{люм.}} = 590$ нм, $T = 300$ К. Результаты представлены для образцов с $x = 0$ (1), 0.25 (2), 0.50 (3), 0.75 (4) и 1 (5) Также представлены спектр возбуждения АЛЭ для беспримесного YVO_3 при $\lambda_{\text{люм.}} = 260$ нм, $T = 10$ К (6) и спектр возбуждения $\text{Lu}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{VO}_3:\text{Eu}^{3+}$ при $\lambda_{\text{люм.}} = 610$ нм, $T = 300$ К (7). На вставке: Спектры возбуждения люминесценции $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{VO}_3:\text{Eu}^{3+}$, нормированные по интенсивности при $E = 8.2$ эВ.

При дальнейшем повышении энергии возбуждения наблюдаются перекрывающиеся полосы с максимумами при 7.25 эВ и 7.76 эВ соответственно. Положение пика при 7.76 эВ совпадает с первым пиком в спектре возбуждения люминесценции автолокализованного экситона (АЛЭ) в беспримесном борате иттрия (рисунок 3.9(б)). По этому пику можно оценить положение края области ФП. Полоса с максимумом при 7.25 эВ находится в области ниже края ФП и может быть вызвана внутрицентровым $4f - 5d$ переходом в Eu^{3+} . Обычно энергия таких переходов в Eu^{3+} выше, чем энергия электронных переходов в полосе с переносом заряда. Согласно [142, 143] $f-d$ переходы Eu^{3+} наблюдаются в ряде фосфатов, а также в оксиде иттрия в области 8.2-8.5 эВ. Энергетическое положение уровня $5d$ сильно зависит от матрицы, в которую введен Eu^{3+} , поэтому можно ожидать, что в боратах этот уровень будет смещен на 1 эВ в низкоэнергетическую область относительно его положения в фосфатах и оксиде иттрия.

При дальнейшем повышении энергии возбуждения ($E_{\text{возб.}} > 8$ эВ) начинается область межзонных переходов. Более точно область межзонных переходов установлена в пункте 3.4.2. с использованием время-разрешенной спектроскопии для смешанных кристаллофосфоров, активированных Ce^{3+} . В данной энергетической области формирование спектров возбуждения возможно двумя способами: через экситонный ($e+h - \langle e \rangle - \text{Eu}^{3+(*)} - \text{Eu}^{3+} + h\nu$) и рекомбинационный ($\text{Eu}^{3+} + e - \text{Eu}^{2+} + h - \text{Eu}^{3+(*)} - \text{Eu}^{3+} + h\nu$) каналы [139]. В первом случае электрон и дырка образуют экситон, который попадает на центр свечения с последующим излучением кванта люминесценции. Во втором случае происходит последовательный захват на центры свечения сначала дырки, а затем электрона с последующим излучением. Пик, наблюдаемый в области края ФП (~7.5 эВ) в спектрах возбуждения люминесценции, является характерным для экситонного типа передачи энергии на центры свечения. Однако спад интенсивности люминесценции при более высоких энергиях, характерный для передачи энергии на Eu^{3+} исключительно через экситонный канал, в спектре возбуждения не наблюдается. Наоборот, при дальнейшем увеличении энергии возбуждения $E_{\text{возб.}} > 8$ эВ наблюдается постепенный рост интенсивности в спектре возбуждения, что является характерным уже для переноса энергии на центры свечения рекомбинационного типа. В связи с этим можно предположить, что в нашем случае вклад в формирование спектра возбуждения $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{VO}_3:\text{Eu}^{3+}$ вносят как экситонный, так и рекомбинационный каналы передачи энергии на центры свечения Eu^{3+} .

3.4 Люминесцентные свойства боратов, активированных церием

3.4.1. Спектры люминесценции $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{VO}_3:\text{Ce}^{3+}$

Характерный спектр люминесценции для серии образцов $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{VO}_3:\text{Ce}^{3+}$ при УФ – возбуждении представлен на рисунке 3.10. Люминесценция наблюдалась в виде двух полос с максимумами при 380 нм и 420 нм (основной дублет), которые вызваны излучательными переходами $5d - {}^7\text{F}_{5/2,7/2}$ на Ce^{3+} . Относительная интенсивность люминесценции постепенно уменьшается с увеличением значения x . (рисунок 3.10, вставка). Максимумы полос люминесценции при этом смещаются в длинноволновую область. Смещение может объясняться увеличением силы кристаллического поля в смешанном кристалле, что связано с уменьшением параметров кристаллической решетки при постепенной замене катиона иттрия на катион лютеция (рисунок 3.1). Действительно, при этом расстояние между положительно заряженным катионом и оксианионой группой VO_4^{5-} уменьшается, что обычно приводит к увеличению силы кристаллического поля [144].

В спектрах люминесценции смешанных кристаллофосфоров при возбуждении мягким рентгеновским излучением $E_{\text{возб.}} = 130$ эВ помимо основного дублета также

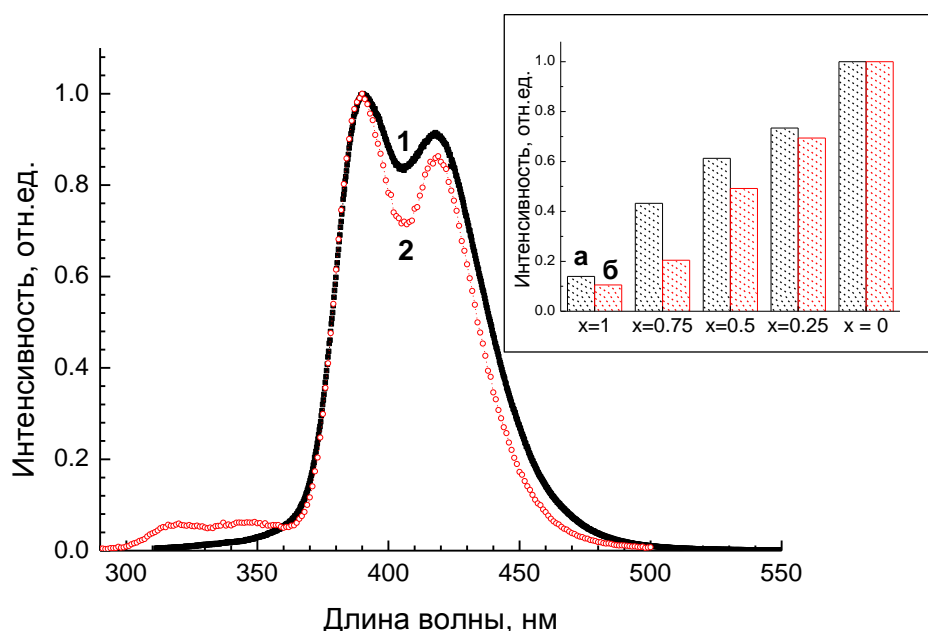


Рисунок 3.10. Спектр люминесценции $\text{Lu}_{0.5}\text{Y}_{0.5}\text{VO}_3:\text{Ce}^{3+}$ при $E_{\text{возб.}} = 11$ эВ (1) и 130 эВ (2), $T=300$ К. На вставке: Относительная интенсивность спектров люминесценции для серии $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{VO}_3:\text{Ce}^{3+}$ при $E_{\text{возб.}} = 11$ эВ (а) и 130 эВ (б).

наблюдается дополнительный дублет с максимумами при 315 и 344 нм, интенсивность которого ниже приблизительно на порядок величины. Природа этого дублета обсуждается в пункте 3.4.3.

3.4.2 Спектры возбуждения люминесценции $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{VO}_3:\text{Ce}^{3+}$

Спектры возбуждения люминесценции Ce^{3+} представлены на рисунке 3.11. В области энергий до 7 эВ наблюдаются 5 пиков, которые связаны с внутрицентровым возбуждением иона Ce^{3+} на уровни $5d(1) - 5d(5)$. Наблюдаемое в спектрах возбуждения расщепление d уровней Ce^{3+} на два низкоэнергетических и три высокоэнергетических уровня характерно при расположении этого иона в окружении 8 лигандов [145]. На рисунке 3.12 показана схема расщепления d уровней Ce^{3+} . Отметим, что ранее на основе анализа спектров возбуждения люминесценции было сделано предположение о расщеплении d уровней Ce^{3+} на три низкоэнергетических и два высокоэнергетических уровня в LuVO_3 [85]. В этом случае окружение Ce^{3+} должно находиться в симметрии, близкой к октаэдрической (координационное число 6). Точный тип пространственной группы ватерита до настоящего времени не определен. Координационное число катиона, на место которого встраивается Ce^{3+} , согласно различным данным может, быть 6 или 8 [71, 146-149]. При этом в соответствии с последними данными [149] наиболее вероятной пространственной группой для ватерита является C_{2c} , для которой характерно расположение катиона именно в окружении 8 лигандов. При этом происходит расщепление d орбиталей на две низкоэнергетические и три высокоэнергетические, что и наблюдалось нами в эксперименте.

Энергетическая область $E_{\text{возб.}} > 7$ эВ соответствует области края ФП. В этой области могут наблюдаться как «быстрые», так и «медленные» процессы переноса энергии на центры свечения. Первые обусловлены созданием экситонов, вторые соответствуют возбуждению центров свечения через последовательный захват дырки и электрона. Использование время-разрешенной спектроскопии позволило разделить эти процессы в области края ФП (рисунок 3.11, вставка). Пик при 7.6 эВ связан с созданием экситона в области края ФП. Этот пик наблюдается только во временных воротах 7-20 нс, и его положение соответствует первому пику возбуждения свечения АЛЭ в беспримесном образце YVO_3 .

По росту интенсивности в спектре возбуждения, измеренном во временных воротах 125-150 нс можно определить начало межзонных переходов. В частности, для

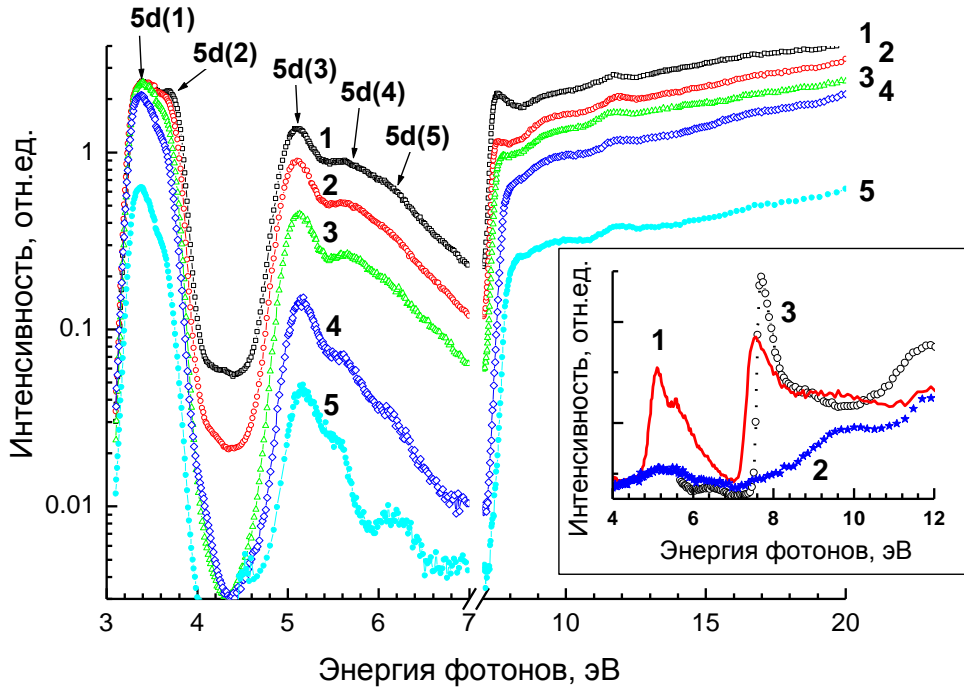


Рисунок 3.11. Спектры возбуждения люминесценции серии $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{VO}_3:\text{Ce}^{3+}$ при $x = 0$ (1), 0.25 (2), 0.50 (3), 0.75 (4), 1 (5) при $\lambda_{\text{люм.}}=420$ нм, $T=300$ К. На вставке: Время - разрешенные спектры возбуждения люминесценции $\text{YVO}_3:\text{Ce}^{3+}$, измеренные во временных воротах 7-20 нс (1) и 125-150 нс (2), $\lambda_{\text{люм.}} = 420$ нм, $T = 300$ К. Также представлен спектр возбуждения АЛЭ YVO_3 (3), $\lambda_{\text{люм.}} = 260$ нм, $T = 10$ К.

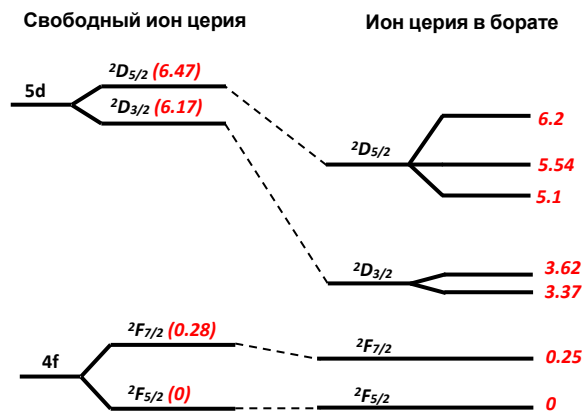


Рисунок 3.12. Схема расщепления и относительный сдвиг энергетических уровней свободного иона церия [52] и иона Ce^{3+} в исследуемых смешанных боратах. Расстояние между уровнями представлено в эВ.

$\text{YVO}_3:\text{Ce}^{3+}$ порог наблюдается при 8.2 эВ (рисунок 3.11, вставка). Это значение является оценкой ширины E_g . Оцененное значение E_g больше, чем были получены в результате теоретических расчетов 7.0-7.1 эВ [20, 111]. Однако расчеты, как правило, дают заниженные значения E_g . В области межзонного возбуждения перенос энергии на центры свечения возможен двумя способами: через экситонный ($e+h - e_x - \text{Ce}^{3+(*)} - \text{Ce}^{3+} + h\nu$) и рекомбинационный ($\text{Ce}^{3+}+h - \text{Ce}^{4+} + e - \text{Ce}^{3+(*)} - \text{Ce}^{3+} + h\nu$) каналы. Проанализировав спектры возбуждения люминесценции в рассматриваемой энергетической области, был сделан вывод, что вклад в формирование спектра возбуждения $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{VO}_3:\text{Ce}^{3+}$ дает как экситонный, так и рекомбинационный канал аналогично системе смешанных кристаллофосфоров боратов, активированных европием.

3.4.3 Кинетики затухания люминесценции $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{VO}_3:\text{Ce}^{3+}$

На рисунке 3.13(a) представлены кинетики затухания люминесценции для образца $\text{Lu}_{0.5}\text{Y}_{0.5}\text{VO}_3:\text{Ce}^{3+}$ при трех энергиях возбуждения: 5.2 эВ, что соответствует внутрицентровому возбуждению Ce^{3+} ; 8.0 эВ, что соответствует области края ФП с возможным созданием экситонов и 11 эВ – соответствует области межзонных переходов. Характерные времена затухания свечения τ и вклад в кинетику затухания более длительных компонент y_0 для исследуемой серии смешанных кристаллофосфоров при различных энергиях возбуждения представлены в таблице 3.3.

Времена затухания люминесценции при внутрицентровом возбуждении иона Ce^{3+} составляют 22-30 нс для всех образцов, кроме $\text{LuVO}_3:\text{Ce}^{3+}$. Полученное время свечения характерно для боратов, активированных ионами церия [85]. В случае бората лютетия при возбуждении в данной области кинета люминесценции имеет на начальном этапе быстрый и не экспоненциальный вид. Предположительно это связано с тушением люминесценции из-за наличия кальцитовой фазы, содержание которой максимально в исследованном образце (рисунок 3.1).

Замедление времени высвечивания люминесценции при возбуждении в области края ФП до 36 - 39 нс может объясняться появлением в процессе переноса энергии промежуточного этапа, связанного с созданием экситонов. Дальнейшее увеличение времен высвечивания при возбуждении в области межзонных переходов, по сравнению с рассмотренными выше областями, связано с преимущественным созданием разделенных e-h пар при таком возбуждении. Электрон или дырка могут быть последовательно захвачены на примесный центр церия или создать экситон с его последующим захватом на церий. Кроме того, компоненты пары могут попадать на

ловушки, которые будут задерживать передачу возбуждения на центры свечения. С этим может быть связано как наблюдаемое разгорание свечения, так и повышенный уровень вклада более длительных компонент u_0 .

Кинетики затухания люминесценции при высокоэнергетическом возбуждении 130 эВ представлены на рисунок 3.13(б). Кривые затухания люминесценции на начальном этапе в полосах дополнительного дублета ($\lambda_{\text{люм.}} = 320$ нм) заметно отличаются

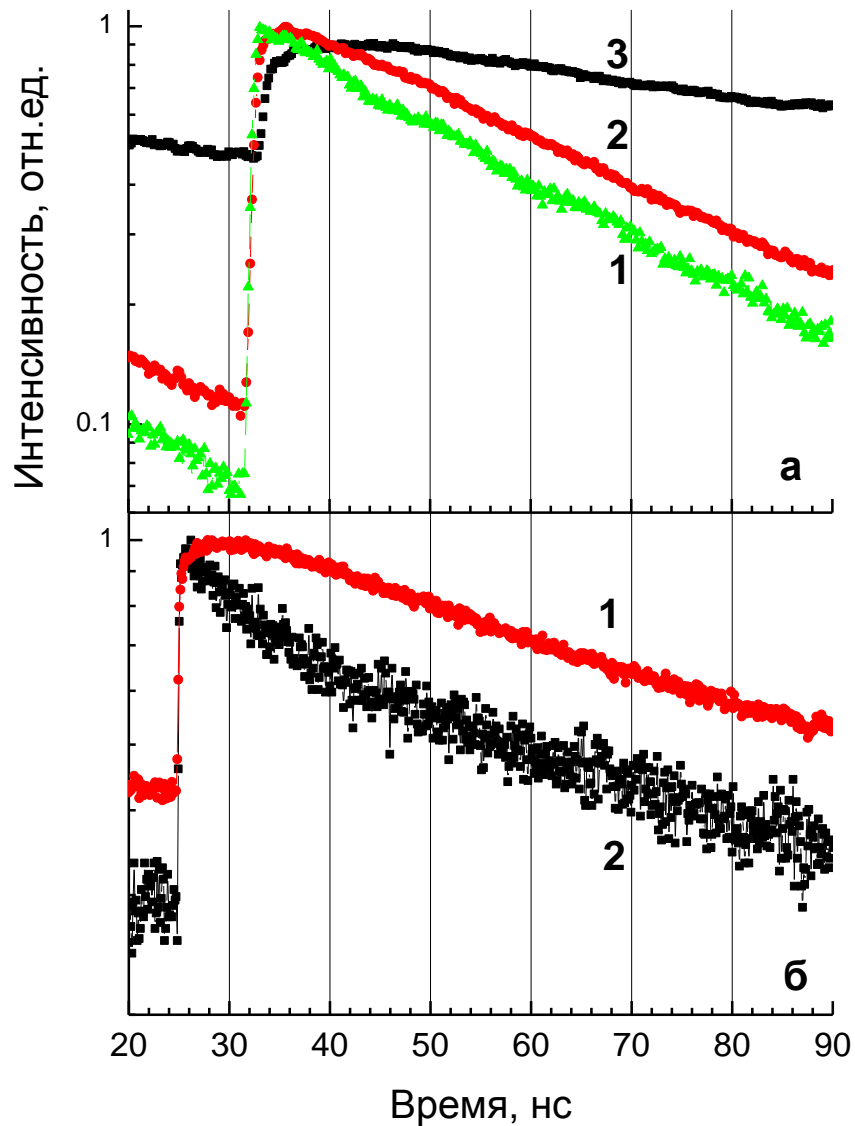


Рисунок 3.13. (а) Кинетики затухания люминесценции для $\text{Lu}_{0.5}\text{Y}_{0.5}\text{VO}_3:\text{Ce}$ при $E_{\text{возб.}} = 5.2$ эВ (1), 8.0 эВ (2) и 11 эВ (3), $\lambda_{\text{люм.}} = 380$ нм, $T=300$ К. (б) Кинетики затухания люминесценции $\text{Lu}_{0.5}\text{Y}_{0.5}\text{VO}_3:\text{Ce}$ при $E_{\text{возб.}} = 130$ эВ, $\lambda_{\text{люм.}} = 380$ нм (1) и $\lambda_{\text{люм.}} = 320$ нм (2), $T=300$ К.

Таблица 3.3. Параметры кинетик затухания для серии $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{VO}_3:\text{Ce}^{3+}$ при различных энергиях возбуждения. y_0 – уровень вклада в кинетику затухания более длительных компонент, τ – время затухания люминесценции.

| $E_{\text{возб}},$ эВ | | x=0 | x=0.25 | x=0.50 | x=0.75 | x=1 |
|--------------------------|---|------------|--------|------------|------------|------------|
| 5.2 | τ | 29.66 | 29.62 | 27.32 | 21.83 | 1.67\21.7* |
| | y_0 | 0.04 | 0.059 | 0.05 | 0.09 | 0.04 |
| 8.3 | τ | 36.53 | 39.45 | 36.06 | 38.16 | 31.57 |
| | y_0 | 0.05 | 0.055 | 0.05 | 0.07 | 0.04 |
| 13.8 | τ | 43.65 | 67.09 | 58.29 | 50.42 | 31.29 |
| | y_0 | 0.25 | 0.17 | 0.16 | 0.15 | 0.05 |
| 130 | $\tau, (\lambda_{\text{люм}}=380 \text{ нм})$ | 33.43 | ---- | 53.01 | 32.25 | 19.27 |
| | $\tau, (\lambda_{\text{люм}}=320 \text{ нм})$ | 3.17\33.4* | ---- | 5.66\53.0* | 6.86\32.3* | 4.94\19.3* |

* разложение кинетик затухания люминесценции производилось с использованием двух экспонент.

от кинетик, измеренных в полосах основного дублета ($\lambda_{\text{люм.}} = 380 \text{ нм}$). Для основного дублета наблюдается разгорание на начальном этапе, также как при межзонном возбуждении в ВУФ области. Кинетика, измеренная в полосе дополнительного дублета, не имеет разгорания на начальной стадии, а времена затухания свечения заметно меньше. Отметим, что кинетика имеет неэкспоненциальный вид, и для ее аппроксимации требуется две экспоненты. При этом более длительное время затухания соответствует времени затухания свечения основного дублета.

По-видимому, дополнительный дублет также связан со свечением Ce^{3+} ; расстояние между максимумами дублета соответствует расщеплению между термами ${}^7\text{F}_{5/2}$ и ${}^7\text{F}_{7/2}$ Ce^{3+} . Отметим, что этот дублет наблюдается только при возбуждении высокоэнергетическими квантами, когда происходит образование радиационных дефектов в боратах. Так, для неактивированных образцов $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{VO}_3$ нами ранее было показано, что собственная люминесценция заметно деградирует со временем (пункт. 3.2.2, рисунок 3.6(б), вставка), что подтверждает создание дефектов в смешанных кристаллофосфорах при $E_{\text{возб.}} = 130 \text{ эВ}$. Мы полагаем, что появление дополнительного дублета обусловлено модификацией симметрии окружения ионов церия, создающейся радиационными дефектами. Возможность появления дополнительных полос свечения

Ce^{3+} под действием высокоэнергетического излучения было показано ранее для сульфидов [150]. При создании наведенного дефекта (например, кислородной вакансии) в окружении церия изменяется величина кристаллического поля, что вызывает смещение d - уровней и, как следствие, смещение положения полос в спектре люминесценции. В дальнейшем происходит достаточно быстрое «залечивание» таких дефектов (например, кислород возвращается на свое место). В результате такой последовательности процессов, в полосе свечения при 320 нм вначале наблюдается быстрое, не типичное для данной серии смешанных кристаллофосфоров свечение церия, но спустя ~ 20 нс после импульса возбуждающего излучения дефект залечивается, и тогда наблюдается характерная кинетика затухания основного дублета 30-50 нс на его коротковолновом краю.

3.4.4 Кривые термостимулированной люминесценции $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{VO}_3:\text{Ce}^{3+}$

Ловушки в запрещенной зоне, как правило, отрицательно сказываются на сцинтилляционных свойствах кристаллов образцов. При этом их изучение для серий смешанных кристаллофосфоров позволяет получить важную информацию о смещении электронных состояний энергетических зон в области дна зоны проводимости или потолка валентной зоны [151]. Кривая ТСЛ для $\text{YVO}_3:\text{Ce}^{3+}$ представлена на рисунке 3.14. В процессе нагрева наблюдалось два пика ТСЛ с максимумами при 115 и 174 К. Для остальных образцов серии также наблюдалось две широкие полосы, интенсивность которых уменьшалась с увеличением значения x , при этом пики ТСЛ смещались в низкотемпературную область.

Аппроксимация кривых ТСЛ была проведена в приближении кинетики первого порядка, предполагающей, что свободные носители заряда с большей вероятностью связываются в экситон, чем попадают на ловушку. Элементарный пик в таком приближении описывается формулой (3.1):

$$I_{\text{люм}} = n(0)\omega_0 \exp\left(-\frac{E_A}{\kappa_B T(t)} - \frac{\omega_0 \kappa_B T^2(t)}{E_A T'(t)} \exp(-E_A / \kappa_B T(t))\right), \quad (3.1)$$

где $n(0)$ – концентрация ловушек, ω_0 – частотный фактор, E_A – энергия активации, $T(t)$ – температура образца, $T'(t)$ – скорость нагрева (в данном случае скорость нагрева была постоянна и составляла 10 К/мин) [139]. Экспериментальные кривые ТСЛ

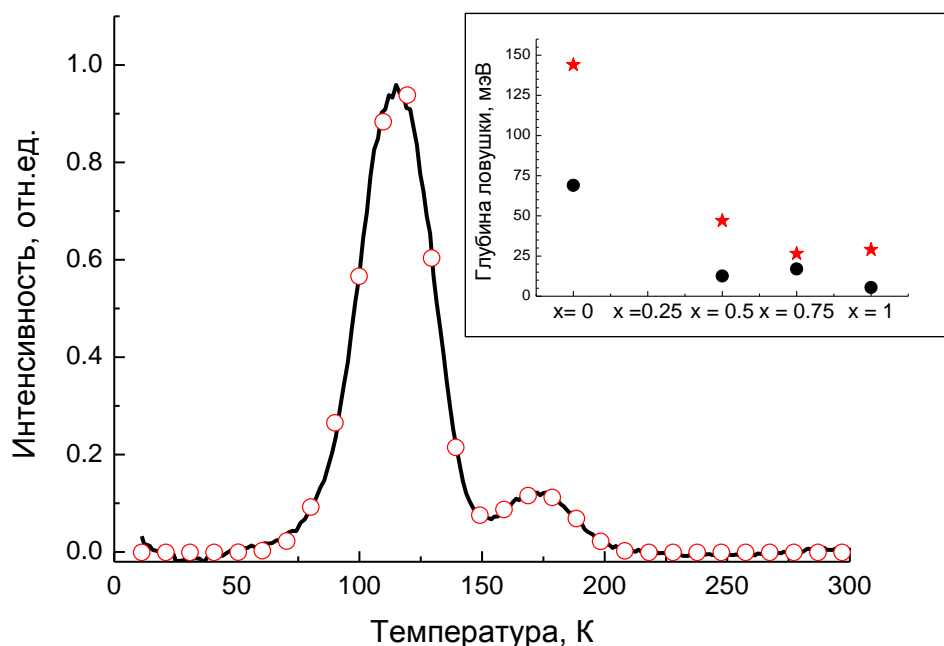


Рисунок 3.14. Кривая ТСЛ $\text{YBO}_3:\text{Ce}^{3+}$ (линия) и ее аппроксимация в приближении кинетики первого порядка (точки). На вставке: зависимость глубины ловушек в серии $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{BO}_3:\text{Ce}^{3+}$ от значения x .

характеризуются наличием двух выраженных пиков, поэтому результат аппроксимации представляет собой сумму двух элементарных пиков. Как следует из рисунка 3.14, аппроксимация в приближении кинетики первого порядка в предположении существования двух типов ловушек с разной энергией активации хорошо описывает экспериментальную кривую ТСЛ. Проведенная аппроксимация не учитывает возможное взаимодействие между ловушками разного типа. Профиль каждого из экспериментальных пиков может быть удовлетворительно аппроксимирован с использованием только одной совокупности параметров, включающих энергию активации ловушек E_A . Зависимость энергии активации ловушек от значения x в смешанном кристалле представлена на вставке рисунка 3.14.

3.4.5 Перенос энергии на центры свечения в боратах

3.4.5.1 Серия смешанных кристаллофосфоров $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{BO}_3:\text{Eu}^{3+}$

Обнаруженный эффект увеличения интенсивности люминесценции в серии $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{BO}_3:\text{Eu}^{3+}$ для промежуточных значений x может быть объяснен ограничением расстояния разлета между генетическими электронами и дырками. Это приводит к увеличению вероятности их попадания на центры свечения путем последовательного

захвата или через предварительное формирование экситона. Такое ограничение может быть связано, например, с кластеризацией смешанного кристалла, как это предполагалось ранее в [66, 152]. Однако при анализе результатов необходимо учитывать эффект от появления фазы кальцита в смешанных кристаллофосфорах. Наличие фазы кальцита приводит к созданию конкурирующего излучательного канала релаксации. Спектры возбуждения люминесценции Eu^{3+} , характерной для фазы ватерита, и Eu^{3+} , находящегося в узлах с симметрией окружения, искаженной наличием близлежащей фазы кальцита (рисунок 3.9(б), 7), свидетельствуют о конкуренции между этими центрами свечения. Так, пики при 7.25 эВ и 7.76 эВ практически пропадают именно в тех образцах, в которых присутствует фаза кальцита (рисунок 3.9(б)). При этом свечение Eu^{3+} в узлах с симметрией окружения, искаженной наличием близлежащей кальцитовой фазы, эффективно возбуждается в области 5.5 – 8.0 эВ. Наличие фазы кальцита может приводить не только к созданию конкурирующего излучательного, но также, и к созданию безызлучательного канала релаксации энергии. Поэтому необходимо учитывать, что уменьшение интенсивности интегральной люминесценции в образцах с $x = 0.75$ и 1 может быть связано не только с проявлением эффекта ограничения длины разлета электронов и дырок, но и с негативным влиянием от присутствия фазы кальцита в образцах. Тем не менее, результаты, представленные ниже, позволяют утверждать, что эффективность переноса энергии увеличивается в образцах с промежуточными значениями x .

Для получения дополнительной информации и удобства анализа процессов переноса энергии на центры свечения все спектры возбуждения исследуемых смешанных кристаллофосфоров были приведены к одному значению при 8.2 эВ, что соответствует области начала межзонных переходов (рисунок 3.9(б), вставка). По наклону спектров можно судить об эффективности переноса энергии межзонного возбуждения на центры свечения. Видно, что для образцов смешанных кристаллофосфоров ($x = 0.25, 0.5, 0.75$) происходит повышение эффективности передачи энергии при межзонном возбуждении по сравнению с крайними составами ($x = 0$ и 1). Обнаруженный эффект подтверждает предположение об ограничении длины разлета генетических электронов и дырок в смешанных кристаллофосфорах. Отметим, что наиболее крутой рост наблюдается для образца с $x = 0.75$, и именно для этого образца можно было ожидать наибольшей интенсивности люминесценции. Однако наличие кальцитовой фазы приводит к появлению дополнительных каналов релаксации энергии,

из-за чего не наблюдается увеличение интенсивности в области межзонных переходов для этих образцов по сравнению с $x=0.25$, $x=0.5$.

3.4.5.2 Серия смешанных кристаллофосфоров $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{VO}_3:\text{Ce}^{3+}$

В $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{VO}_3:\text{Ce}^{3+}$ происходит постепенное уменьшение интенсивности люминесценции по мере увеличения x при всех энергиях возбуждения за исключением $E_{\text{возб.}} = 3.4$ эВ, что соответствует внутрицентровому возбуждению Ce^{3+} через уровень $5d(1)$. Интенсивность при $E_{\text{возб.}} = 3.4$ эВ остается постоянной при $x = 0, 0.25$ и 0.5 и уменьшается, начиная с $x = 0.75$ (рисунок 3.11). Такое поведение может быть также объяснено влиянием фазы кальцита, формирующей конкурирующие каналы релаксации энергии. Однако в случае $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{VO}_3:\text{Ce}^{3+}$ конкурирующая роль фазы кальцита не очевидна. Интенсивность первой полосы изменяется, только начиная с $x = 0.75$, тогда как фаза кальцита появляется уже для $x = 0.5$. Кроме того, не наблюдаются дополнительные полосы люминесценции Ce^{3+} , расположенного в узлах с симметрией окружения, искаженной наличием близлежащей кальцитовой фазы, как это было в случае $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{VO}_3:\text{Eu}^{3+}$.

Другим предположением, которое может объяснить наблюдаемый эффект, является постепенное смещение d уровней Ce^{3+} ко дну зоны проводимости при постепенном увеличении значения x . Такое смещение может обуславливаться как сужением ширины запрещенной зоны, так и смещением d уровней в область высоких энергий. Полученные экспериментальные данные по ТСЛ и время-разрешенным спектрам возбуждения люминесценции свидетельствуют в пользу сужения запрещенной зоны при увеличении x .

Пики ТСЛ смещаются в низкотемпературную область, что приводит к уменьшению глубины ловушек с увеличением значения x (рисунок 3.14, вставка). Известно, что цериевый центр свечения захватывает сначала дырку, и только затем электрон, поэтому анализ кривых ТСЛ в полосах свечения Ce^{3+} несет информацию об изменении параметров именно электронных ловушек [151]. Наблюдаемое уменьшение глубины ловушек с увеличением x свидетельствует о смещении дна зоны проводимости в низкоэнергетическую область.

Из время-разрешенных спектров возбуждения люминесценции также следует уменьшение ширины E_g с увеличением значения x . Изменение ширины запрещенной зоны может быть получено из анализа спектров возбуждения, измеренных в «медленных» временных воротах 125-150 нс. На рисунке 3.15 представлены время-

разрешенные спектры для смешанных кристаллофосфоров, активированных ионами Ce^{3+} . Наблюдается смещение края ФП в область низких энергий с увеличением концентрации Lu, что говорит о постепенном уменьшении ширины запрещенной зоны (рисунок 3.15(а)). Отметим, что попытка анализа смещения края ФП в спектрах возбуждения, измеренных в «быстрых» временных воротах 7-20 нс, может приводить к противоположному выводу (рисунок 3.15(б)). Действительно, в этом случае порог смещается в область высоких энергий с увеличением x . Спектры, полученные во временных воротах 7-20 нс, позволяют зарегистрировать экситонный пик на краю области ФП. Таким образом, можно сделать вывод о том, что создание экситонов постепенно подавляется с увеличением x . Ранее для беспримесных боратов было показано, что в боратах с фазой ватерита экситон создается с участием катионных состояний, формирующих дно зоны проводимости (см. пункт 3.2). Постепенное замещение катиона иттрия, состояния которого формируют отдельную узкую подзону в области дна зоны проводимости катионом лютеция с существенно большей дисперсией состояний в области дна зоны проводимости [20], может уменьшать вероятность создания экситонов. Этот вывод согласуется с уменьшением интенсивности свечения АЛЭ в беспримесных боратах по мере увеличения x (см. пункт 3.2). Начиная с образца серии с $x = 0.75$, вклад быстрой компоненты существенно уменьшается в области экситонного пика при 7.5 эВ и полностью пропадает для LuVO_3 , что может быть связано с дополнительным негативным влиянием на создание экситона фазы кальцита. Как показывают результаты расчетов [20] в кальцитовой фазе дно зоны проводимости сформировано состояниями бора, которые оказывают негативное влияние на локализацию горячих электронов.

Отметим, что, несмотря на отсутствие проявления эффекта относительного увеличения интенсивности свечения в спектрах люминесценции, наблюдались другие особенности в поведении, например, кинетик затухания в серии $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{VO}_3:\text{Ce}^{3+}$, которые также могут быть следствием возможного образования кластеров в смешанных кристаллофосфорах. Согласно данным, приведенным в таблице 3.3, происходит увеличение времен затухания для промежуточных значений x в смешанных кристаллофосфорах при межзонном возбуждении. Действительно, границы кластеров могут характеризоваться повышенной концентрацией дефектов, которые могут ограничивать скорость переноса возбуждения на ионы Ce^{3+} . Это должно приводить к увеличению времени затухания люминесценции, что и наблюдалось в эксперименте.

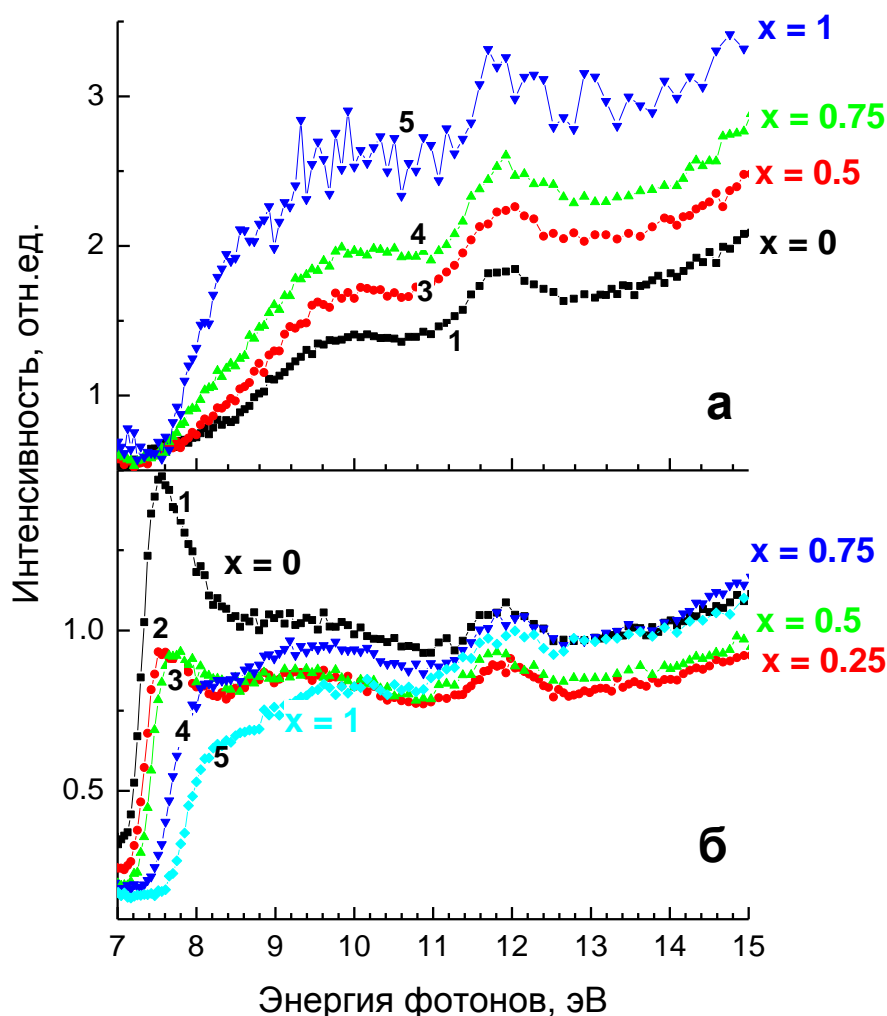


Рисунок 3.15. Спектры люминесценции возбуждения с временным разрешением $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{VO}_3:\text{Ce}^{3+}$ при $x = 0$ (1), 0.25 (2), 0.50 (3), 0.75 (4), 1 (5), измеренные во временных воротах 125-150 нс (а) и 7-20 нс (б), $\lambda_{\text{люм.}} = 420$ нм, $T = 300$ К.

Выводы к главе 3

В результате проведенных исследований люминесцентных свойств смешанных кристаллофосфоров $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{VO}_3$, как беспримесных, так и активированных ионами Ce^{3+} или Eu^{3+} сделаны следующие выводы:

1. Установлено постепенное уменьшение параметров кристаллической решетки ватеритовой фазы с увеличением значения x , а также появление дополнительной кальцитовой фазы, начиная с $x=0.5$ для $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{VO}_3:\text{Ce}^{3+}$ и с $x=0.75$ для $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{VO}_3:\text{Eu}^{3+}$. Содержание кальцитовой фазы при этом составляет не более 5%.

2. Показано, что УФ – люминесценция беспримесных боратов в области 260 нм связана со свечением АЛЭ, электронная компонента которого локализуется на d состояниях катионов. Дополнительная УФ- полоса люминесценции при 290 нм, а также полосы свечения видимого диапазона связаны с разными центрами свечения, сформированными с участием дефектов кристаллической структуры.
3. Показано влияние постепенного изменения катионного состава в $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{VO}_3:\text{Ce}^{3+}$ на положение пиков люминесценции 380 и 420 нм, связанных с переходами на ионах Ce^{3+} . Смещение пиков в длинноволновую область с увеличением x связано с изменением величины кристаллического поля, действующей на ион активатора.
4. При высокоэнергетическом возбуждении 130 эВ в спектре люминесценции $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{VO}_3:\text{Ce}^{3+}$ помимо основного дублета при 380 и 420 нм также наблюдается дополнительный дублет при 315 и 344 нм, который также связан с излучательными переходами на ионах Ce^{3+} . Предполагается, что дополнительный дублет связан со свечением ионов Ce^{3+} расположенных вблизи радиационных дефектов, образующихся под действием высокоэнергетического излучения.
5. Обнаружено постепенное уменьшение интенсивности люминесценции Ce^{3+} с увеличением x , что связано с происходящими изменениями зонной структуры в области дна зоны проводимости. Показано, что с увеличением значения x происходит уменьшение ширины запрещенной зоны за счет смещения дна зоны проводимости вниз по энергии. При этом положение $5d$ уровней церия постепенно приближается ко дну зоны проводимости, что приводит к возможности термической ионизации и уменьшению интенсивности люминесценции Ce^{3+} .
6. Обнаружено увеличение интенсивности примесной люминесценции ионов Eu^{3+} при межзонном возбуждении для серии $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{VO}_3:\text{Eu}^{3+}$ для образцов с промежуточными значениями x . На основе анализа спектров возбуждения люминесценции показано, что одной из причин роста интенсивности является повышение эффективности передачи энергии на центры свечения Eu^{3+} и обнаруженный эффект связан с ограничением длины разлета электронов и дырок в смешанных кристаллофосфорах.
7. Установлено, что наличие кальцитовой фазы в $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{VO}_3:\text{Ce}^{3+}$ ($x \geq 0.5$) и $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{VO}_3:\text{Eu}^{3+}$ ($x \geq 0.75$) негативно влияет на эффективность передачи энергии на центры свечения как Ce^{3+} , так и Eu^{3+} и оказывает заметное влияние на зависимость светового выхода кристаллов от x .

Глава 4. Люминесцентная спектроскопия смешанных кристаллофосфоров иттрий-лютециевых фосфатов

В настоящей главе диссертации рассмотрены люминесцентные свойства смешанных фосфатов $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{PO}_4$, как беспримесных, так и активированных ионами церия или европия. Важной отличительной особенностью данной серии от боратов, исследованных в предыдущей главе, является то, что кристаллы остаются в одном и том же структурном типе независимо от относительной концентрации катионов замещения. Это позволяет исключить влияние на процессы переноса энергии в кристаллах наличия дополнительных фаз. Другой особенностью данной серии кристаллов является отсутствие в них собственной люминесценции вплоть до 5 К.

4.1 Структурные свойства смешанных кристаллофосфоров $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{PO}_4$

4.1.1 Кристаллическая структура $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{PO}_4$

Результаты рентгеноструктурного анализа, приведенные в главе 2, были использованы для определения параметров элементарной ячейки **a** и **c** смешанных кристаллофосфоров $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{PO}_4$. Увеличение значения **x** приводит к сдвигу дифракционных линий в область больших углов 2θ . На рисунке 4.1 показаны дифрактограммы в области $2\theta = 25-26$, которые наглядно демонстрируют этот эффект. Смещение полос связано с изменением постоянных элементарной ячейки **a** и **c**, которые были рассчитаны, используя положения пиков дифрактограммы. Подробнее этот вопрос будет обсуждаться в пункте 5.1. Зависимость **a** и **c** от величины **x** для смешанных фосфатов представлена на рисунке 4.2 и описывается линейным законом Vegarda. Вследствии того, что катион Lu имеет меньший радиус по сравнению с катионом Y, происходит уменьшение постоянных **a** и **c** с увеличением концентрации катиона Lu в смешанном кристаллофосфоре. Также стоит отметить уширение и уменьшение интенсивности дифракционных линий для смешанных систем. Подробнее природа данного эффекта будет обсуждаться в главе 5 при обсуждении РДФ анализа смешанных ванадатов.

Параметры элементарной ячейки были также рассчитаны, используя эмпирические линейные функции (4.1) для фосфатов тетрагональной группы, приведенные М. Бриком в работе [18]:

$$a = 2.12003 (R_m + R_o) - 0.01898 (\chi_o - \chi_m) + 1.88315, \quad (4.1a)$$

$$c = 1.57025 (R_m + R_o) - 0.00396 (\chi_o - \chi_m) + 2.29617, \quad (4.1b)$$

где индексы “*m*” и “*o*” обозначают ионный радиус *R* и электроотрицательность χ ионов Lu^{3+} или Y^{3+} и O^{2-} . Для смешанных кристаллофосфоров R_m и χ_m были рассчитаны как $R_m = x \cdot R_{\text{Lu}} + (1-x) \cdot R_{\text{Y}}$ и $\chi_m = x \cdot \chi_{\text{Lu}} + (1-x) \cdot \chi_{\text{Y}}$. Рассчитанные значения **a**, **c** представлены на рисунке 4.2 вместе с экспериментальными. Для рассчитанных параметров также наблюдается тенденция к уменьшению с увеличением значения *x*. Стоит отметить, что присутствует незначительное отличие рассчитанных значений **a** и **c** от экспериментальных. Такие отличия могут быть связаны с тем, что экспериментальные данные получены для активированных кристаллов, в то время как расчет проводился для беспримесных кристаллов. В главе 5 будет показано, что легирование может приводить к небольшим изменениям параметров кристаллической решетки.

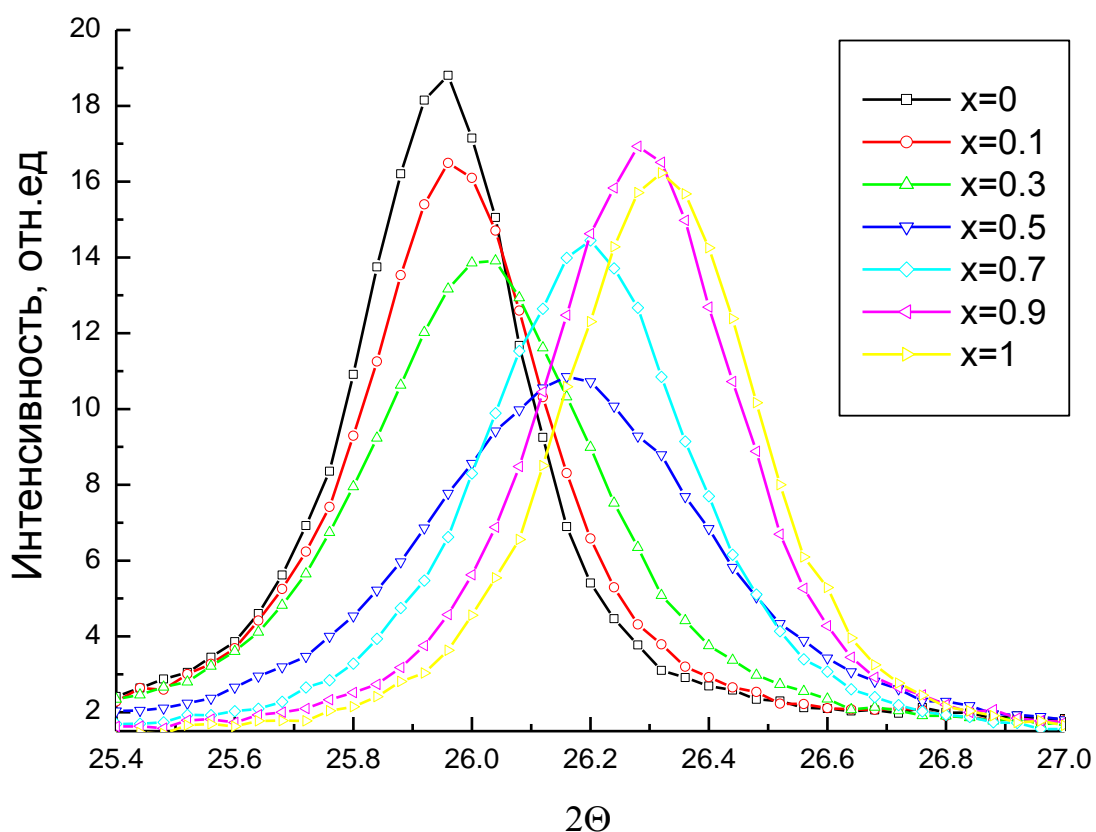


Рисунок 4.1. Дифрактограммы смешанных кристаллофосфоров фосфатов $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{PO}_4:\text{Ce}^{3+}$ при $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$, $T=300 \text{ K}$.

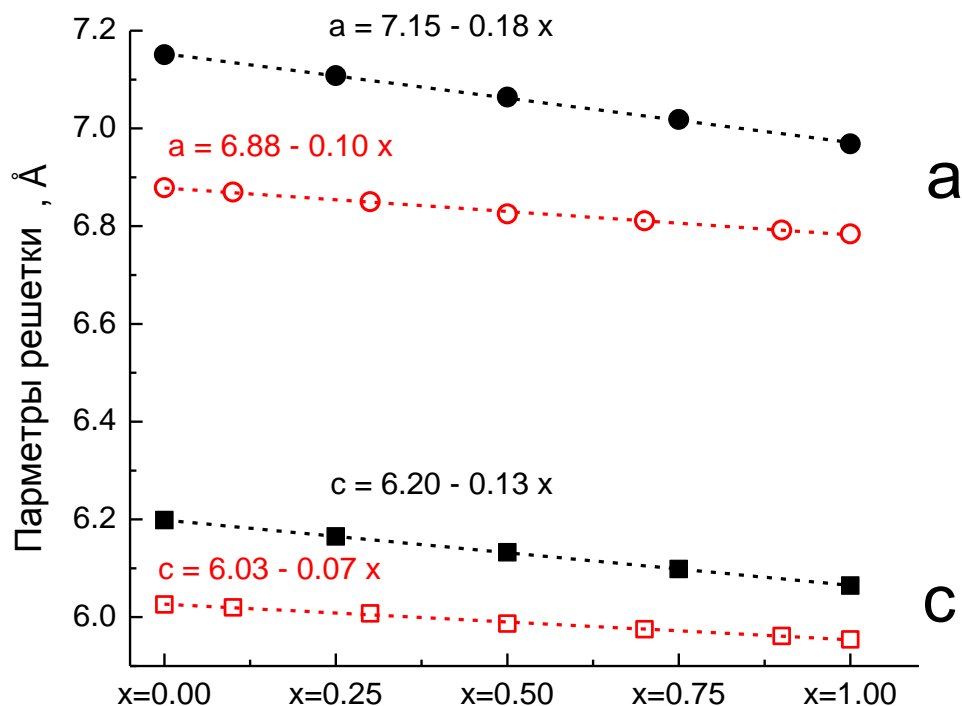


Рисунок 4.2. Параметры элементарной ячейки **a** и **c** для серии $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{PO}_4$, полученные из экспериментальных данных РДФ (закрашенные точки) и рассчитанные с использованием формулы (1) (полые точки).

4.2 Люминесцентные свойства беспримесных фосфатов

4.2.1. Спектры люминесценции и возбуждения люминесценции $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{PO}_4$

Спектры люминесценции неактивированной серии смешанных кристаллофосфоров YPO_4 , $\text{Lu}_{0.5}\text{Y}_{0.5}\text{PO}_4$ и LuPO_4 представлены на рисунке 4.3. При ВУФ - возбуждении $\lambda_{\text{возб.}}=112$ нм наблюдались минимум две перекрывающиеся полосы люминесценции с максимумами при 365 нм и 415 нм. Положение и форма спектров YPO_4 и $\text{Lu}_{0.5}\text{Y}_{0.5}\text{PO}_4$ совпадают, в то время как для LuPO_4 было зарегистрировано перераспределение интенсивностей полос люминесценции. При селективном возбуждении $\lambda_{\text{возб.}} = 112$ нм, 158 нм и 205 нм наблюдалось до трех полос люминесценции в УФ- и синей спектральных областях (рисунок 4.4, вставка). Спектры возбуждения этих полос существенно различаются, что подразумевает различную природу центров люминесценции. Однако все спектры возбуждения имеют общую особенность – резкое падение интенсивности в области ~ 9 эВ, что соответствует краю ФП исследуемых

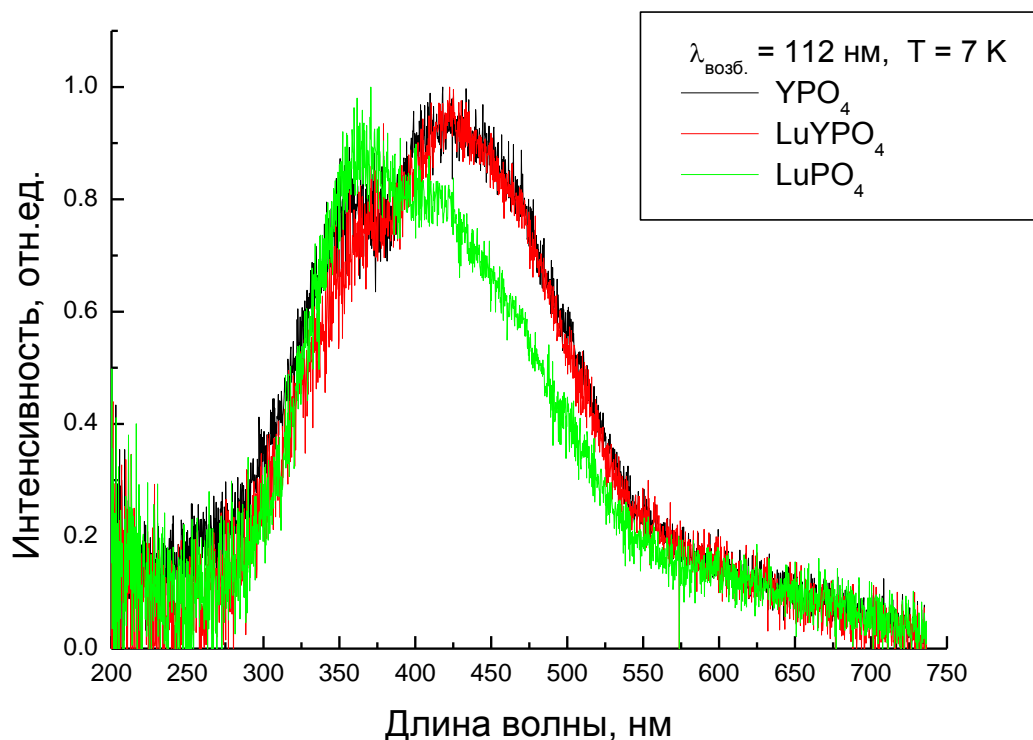


Рисунок 4.3 Спектры люминесценции беспримесных фосфатов YPO_4 , $\text{Lu}_{0.5}\text{Y}_{0.5}\text{PO}_4$ и LuPO_4 , $\lambda_{\text{возб.}}=112 \text{ нм}$, $T=7 \text{ К}$.

фосфатов. Действительно, ширина E_g в таких кристаллах составляет 8.8 - 9.2 эВ [105, 33, 113] При $E_{\text{возб}} < E_g$ в неактивированных фосфатах может происходить возбуждение только энергетических уровней связанных с присутствующими дефектами. Наблюдаемый в спектрах возбуждения спад интенсивности практически до нуля в области края ФП связан с низкой эффективностью переноса энергии от матрицы кристаллов к центрам свечения. Также полученные результаты позволяют сделать вывод об отсутствии полос собственного свечения в исследованных фосфатах вплоть до низкотемпературного предела проведенных измерений $T = 5 \text{ К}$. Действительно, собственная люминесценция возбуждается от края области ФП и выше, однако, ни для одной полосы свечения в данных фосфатах не был зарегистрирован спектр возбуждения исключительно в этой энергетической области.

Измерение спектров возбуждения люминесценции с временным разрешением позволило разделить быстрые и медленные процессы, отвечающие за перенос энергии на центры свечения дефектов (рисунок 4.5, вставка). Для измерения относительно медленных процессов использовались временные ворота 80-100 нс, для быстрых процессов – 5-20 нс. Быстрая компонента спектров возбуждения люминесценции имеет

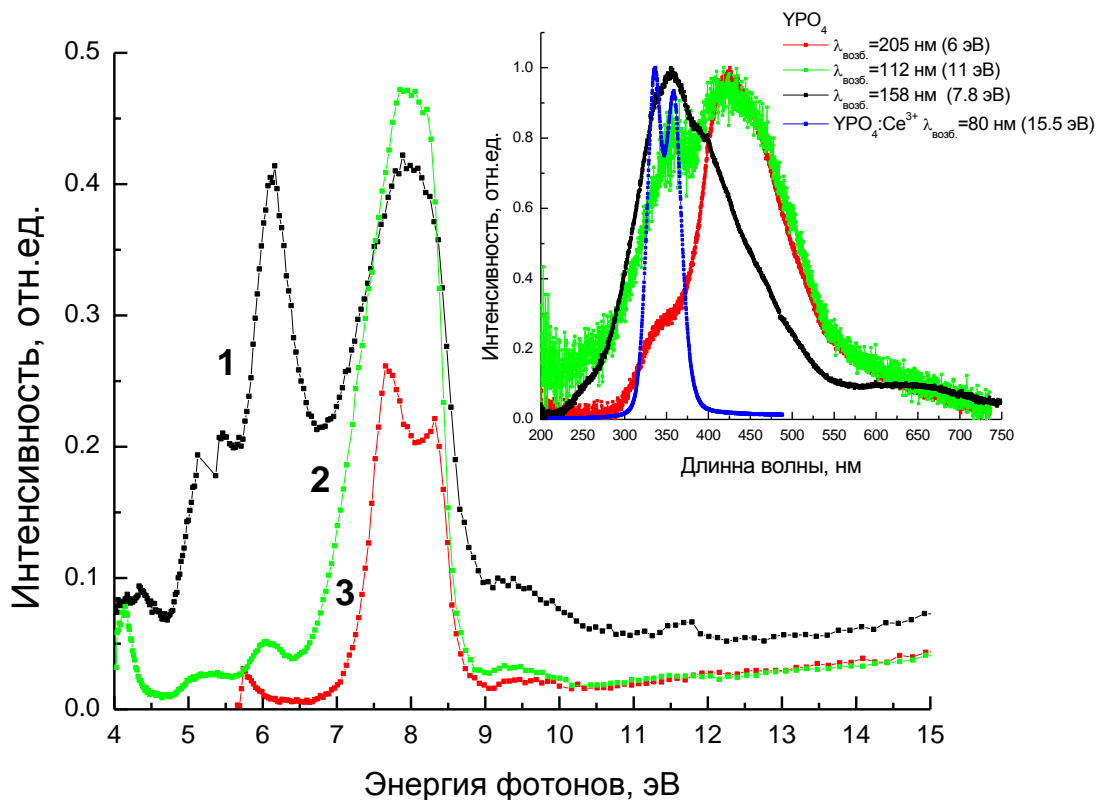


Рисунок 4.4. Спектры возбуждения люминесценции $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{PO}_4$ ($x = 0$) при $\lambda_{\text{люм.}} = 480$ нм (кривая 1), $\lambda_{\text{люм.}} = 325$ нм (кривая 2) и $\lambda_{\text{люм.}} = 250$ нм (кривая 3). На вставке: спектры люминесценции YPO_4 при разных энергиях возбуждения, а также $\text{YPO}_4:\text{Ce}^{3+}$, $T = 7$ К.

сложную структуру полос в области прозрачности фосфатов. При сравнении положения и структуры зарегистрированных полос быстрой компоненты со спектрами возбуждения фосфатов, активированных церием, было обнаружено существенное сходство, что позволило предположить присутствие неконтролируемой примеси церия в неактивированных фосфатах (рисунок 4.5, вставка). Свечение Ce^{3+} в смешанных кристаллофосфатах $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{PO}_4:\text{Ce}^{3+}$ представляет собой дублетную структуру в области 310-390 нм, которая перекрывается с полосой свечения неактивированных фосфатов (рисунок 4.4, вставка), поэтому присутствие примеси церия может вносить вклад в формирование структуры спектра люминесценции и неактивированных фосфатов.

Отметим также сдвиг высокоэнергетического края широкой полосы возбуждения при 8 эВ в спектрах возбуждения, измеренных в медленных временных воротах. Сдвиг составляет 0.5 эВ в высокоэнергетическую область при увеличении значения x (рисунок 4.5). Поскольку высокоэнергетический спад соответствует области края ФП, такое поведение указывает на увеличение ширины E_g с увеличением x .

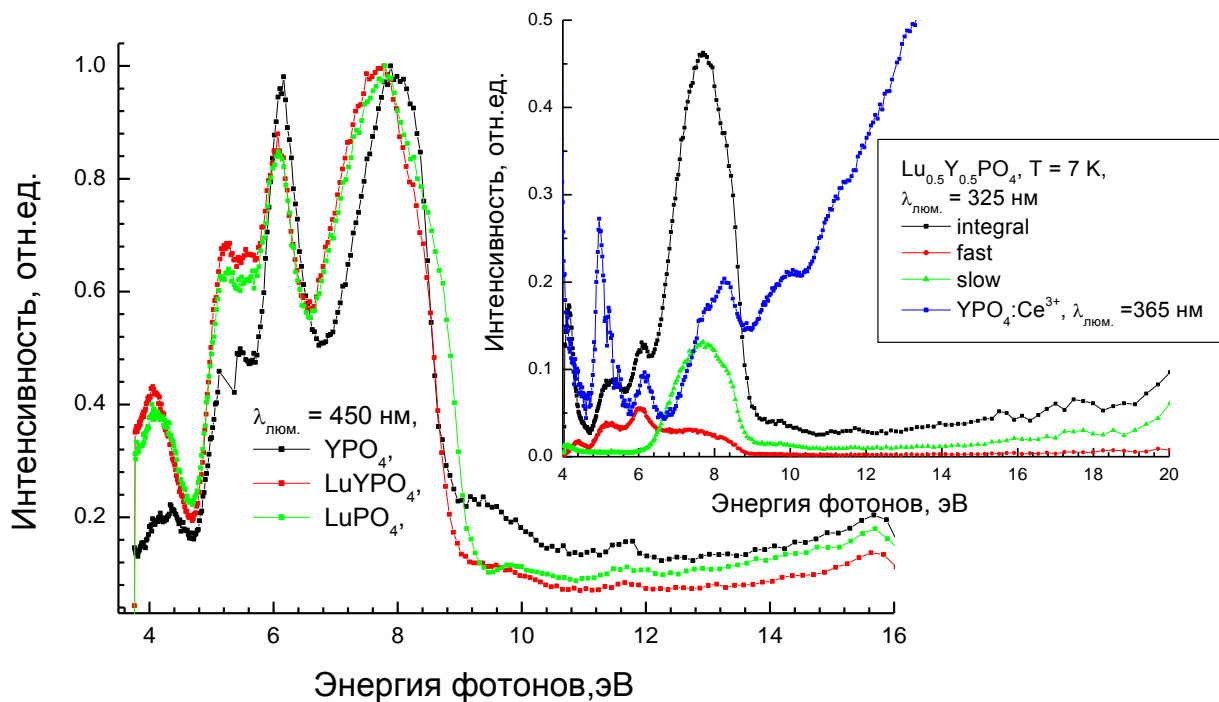


Рисунок 4.5. Спектры возбуждения люминесценции неактивированных фосфатов YPO₄, Lu_{0.5}Y_{0.5}PO₄ и LuPO₄ при λ_{люм.} = 450 нм, T = 7 К. На вставке: спектры возбуждения с временным разрешением Lu_{0.5}Y_{0.5}PO₄, T = 7 К, λ_{люм.} = 325 нм и YPO₄:Ce³⁺, λ_{люм.} = 365 нм.

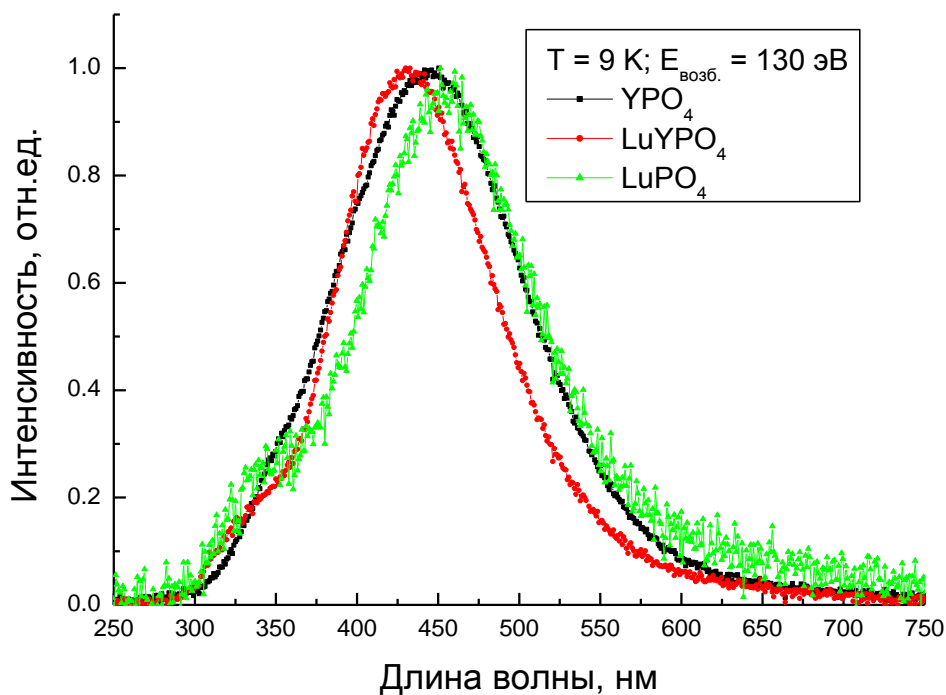


Рисунок 4.6. Спектры люминесценции неактивированных фосфатов YPO₄, Lu_{0.5}Y_{0.5}PO₄ и LuPO₄ при E_{возб.} = 130 эВ, T = 9 К.

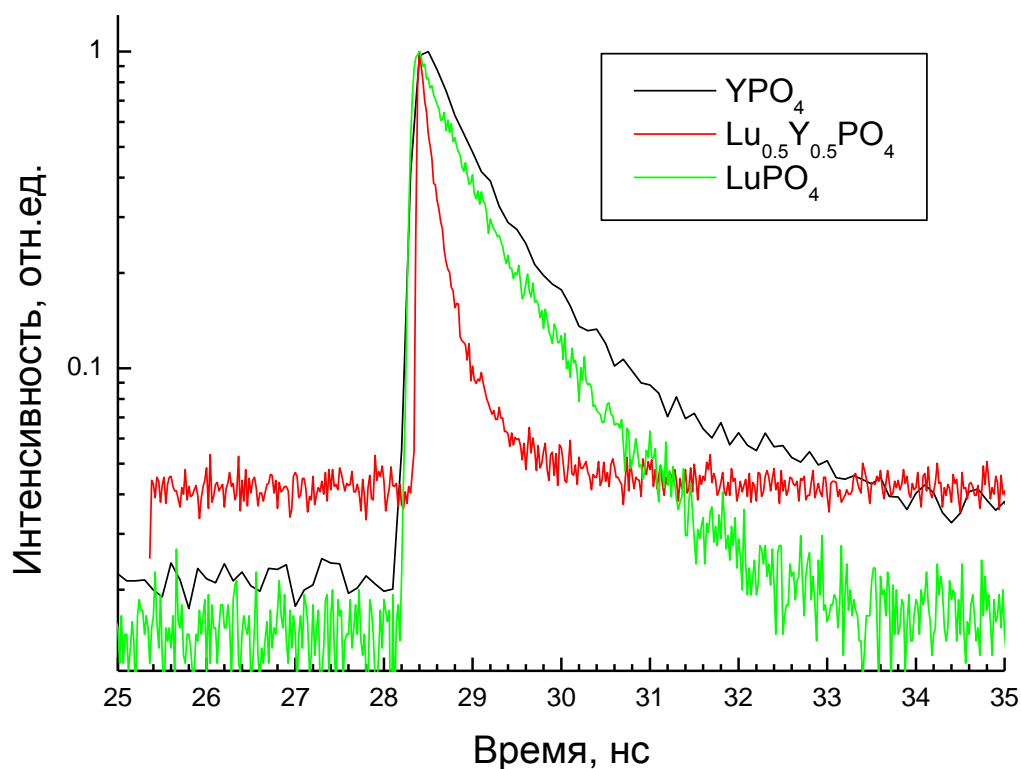


Рисунок 4.7. Кинетики затухания люминесценции неактивированных фосфатов YPO_4 , $\text{Lu}_{0.5}\text{Y}_{0.5}\text{PO}_4$ и LuPO_4 при $E_{\text{возб.}} = 130$ эВ, $\lambda_{\text{люм.}} = 350$ нм, $T = 14$ К.

Спектры люминесценции при высокоэнергетическом возбуждении 130 эВ для неактивированной серии фосфатов представлены на рисунке 4.6. Люминесценция наблюдается в виде широкой интенсивной полосы в области 300-700 нм. Максимум полосы смещается с 445 нм до 430 нм при замещении катиона иттрия на лютетий. Для LuPO_4 и $\text{Lu}_{0.5}\text{Y}_{0.5}\text{PO}_4$ наблюдалась также низкоинтенсивная полоса при 335 нм.

4.2.2 Кинетики затухания люминесценции $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{PO}_4$

Кинетики затухания люминесценции для серии неактивированных фосфатов YPO_4 , $\text{Lu}_{0.5}\text{Y}_{0.5}\text{PO}_4$ и LuPO_4 при $E_{\text{возб.}}=130$ эВ и $\lambda_{\text{люм.}}=350$ нм представлены на рисунке 4.7. Полученные кривые затухания были аппроксимированы с использованием суммы двух экспоненциальных функций $y = y_0 + A_1 * e^{-\frac{x}{\tau_1}} + A_2 * e^{-\frac{x}{\tau_2}}$, где τ_1 , τ_2 – характерные времена компонент затухания, A_1 , A_2 – амплитуды этих компонент, y_0 – уровень послесвечения. Параметры аппроксимации представлены в таблице 4.1. Времена затухания в данном случае составляют единицы и десятые доли нс. Обнаружено, что время затухания люминесценции для смешанного кристалла $\text{Lu}_{0.5}\text{Y}_{0.5}\text{PO}_4$ уменьшается по сравнению с YPO_4 и LuPO_4 . Полученные быстрые времена затухания характерны для

люминесцирующих дефектов в оксидах типа F^+ центров [153,154]. Таким образом, полоса при 350 нм может быть приписана данному типу дефектов.

Таблица 4.1. Параметры аппроксимации кинетик затухания люминесценции при возбуждении $E_{\text{возб.}}=130$ эВ, $T = 14$ К экспоненциальной функцией $y = y_0 + A_1 * e^{-\frac{x}{\tau_1}} + A_2 * e^{-\frac{x}{\tau_2}}$, где τ_1, τ_2 – характерные времена компонент затухания, A_1, A_2 – амплитуды этих компонент, y_0 – уровень послесвечения.

| величина x | τ_1 , нс | A_1 | τ_2 , нс | A_2 | y_0 |
|------------|---------------|----------------------|---------------|------------------|-------|
| 0 | 0.6 | $2.9 \cdot 10^{20}$ | 2.3 | $3.1 \cdot 10^4$ | 0.028 |
| 0.5 | 0.18 | $4.64 \cdot 10^{13}$ | 7.9 | 0.11 | 0.006 |
| 1 | 0.58 | $1.39 \cdot 10^{21}$ | 2.01 | $1.4 \cdot 10^5$ | 0.011 |

4.3 Люминесцентные свойства смешанных кристаллофосфоров $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{PO}_4:\text{Ce}^{3+}$

4.3.1 Спектры люминесценции серии $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{PO}_4:\text{Ce}^{3+}$

Характерный спектр люминесценции для серии фосфатов $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{PO}_4:\text{Ce}^{3+}$ при УФ – возбуждении представлен на рисунке 4.8. Люминесценция наблюдалась в виде двух полос с максимумами при 330 и 355 нм, которые вызваны излучательными переходами $5d - {}^7F_{5/2,7/2}$ на Ce^{3+} . Максимумы полос люминесценции Ce^{3+} смещаются в длинноволновую область с увеличением концентрации катиона лютеция. Такое смещение, аналогично смешанным кристаллам боратов (см. пункт 3.4.1.), может объясняться увеличением силы кристаллического поля в смешанном кристалле, которое связано с уменьшением постоянных кристаллической решетки при постепенной замене катиона иттрия на катион лютеция (рисунок 4.2). Действительно, при этом расстояние между положительно заряженным катионом и оксианионной группой PO_4^{3-} уменьшается, что обычно приводит к увеличению силы кристаллического поля [144].

При возбуждении рентгеновским излучением наблюдалось аналогичное свечение Ce^{3+} (рисунок 4.9), однако при низких температурах (80 К) была обнаружена дополнительная широкая неэлементарная полоса в области 300-750 нм, перекрывающаяся с люминесценцией Ce^{3+} . Данная полоса имеет дефектную природу, как и в случае свечения неактивированных фосфатов. Природа этого свечения будет обсуждаться ниже при рассмотрении спектров возбуждения.

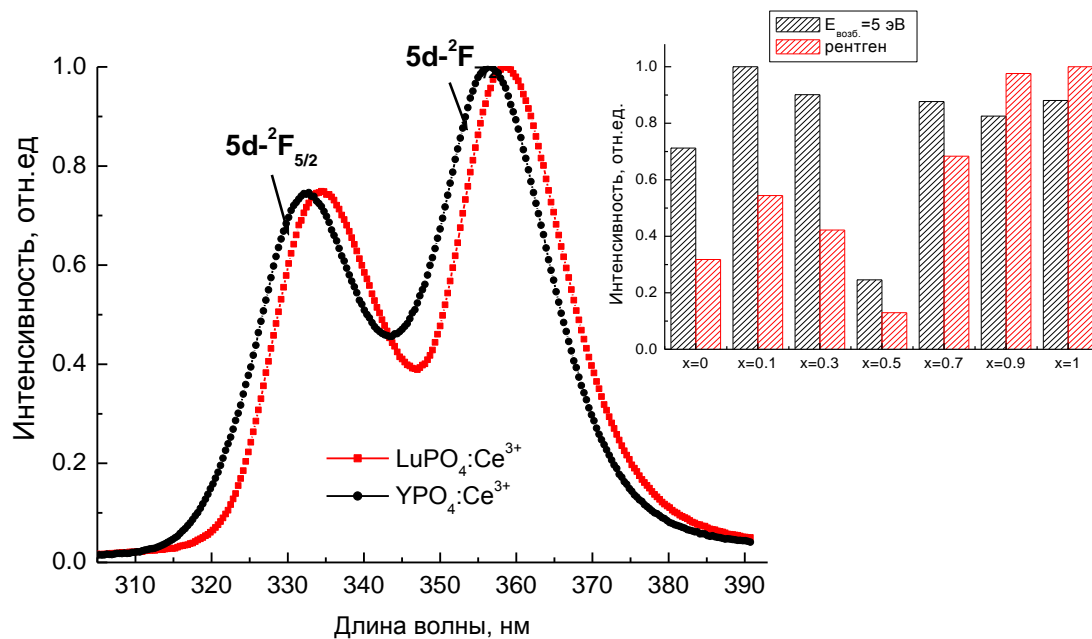


Рисунок 4.8. Спектры люминесценции LuPO₄:Ce³⁺ и YPO₄:Ce³⁺ при УФ- возбуждении $\lambda_{\text{возб.}} = 250$ нм, T=300 К. На вставке: относительная интенсивность спектров люминесценции для серии Lu_xY_{1-x}PO₄:Ce³⁺ при УФ- ($\lambda_{\text{возб.}} = 250$ нм) и рентгеновском возбуждении, T=300 К.

Температурная зависимость рентгенолюминесценции LuPO₄:Ce³⁺ и YPO₄:Ce³⁺ в области от 90 до 420 К показана на вставке рисунка 4.9. В области от 90 до 165 К не наблюдалось изменений в интенсивности свечения Ce³⁺ в YPO₄:Ce³⁺. При дальнейшем увеличении температуры до 210 К интенсивность люминесценции увеличилась на 20% до максимального наблюдаемого значения и оставалась практически неизменной до 330 К. При более высоких температурах наблюдалось уменьшение интенсивности, связанное с температурным тушением. При этом температурное тушение свечения дефектов начинается уже от 100 К, и к 300 К эта полоса практически полностью потушена.

Обнаружено, что люминесценция дефектов LuPO₄:Ce³⁺ обладает меньшей температурной стабильностью по сравнению с YPO₄:Ce³⁺. Температурное тушение люминесценции дефектов не сопровождается заметными изменениями интенсивности люминесценции Ce³⁺, что говорит о том, что данные каналы не являются конкурирующими.

Температурная зависимость свечения церия в LuPO₄:Ce³⁺ имеет более сложный характер по сравнению с YPO₄:Ce³⁺. Постепенное уменьшение интенсивности в области

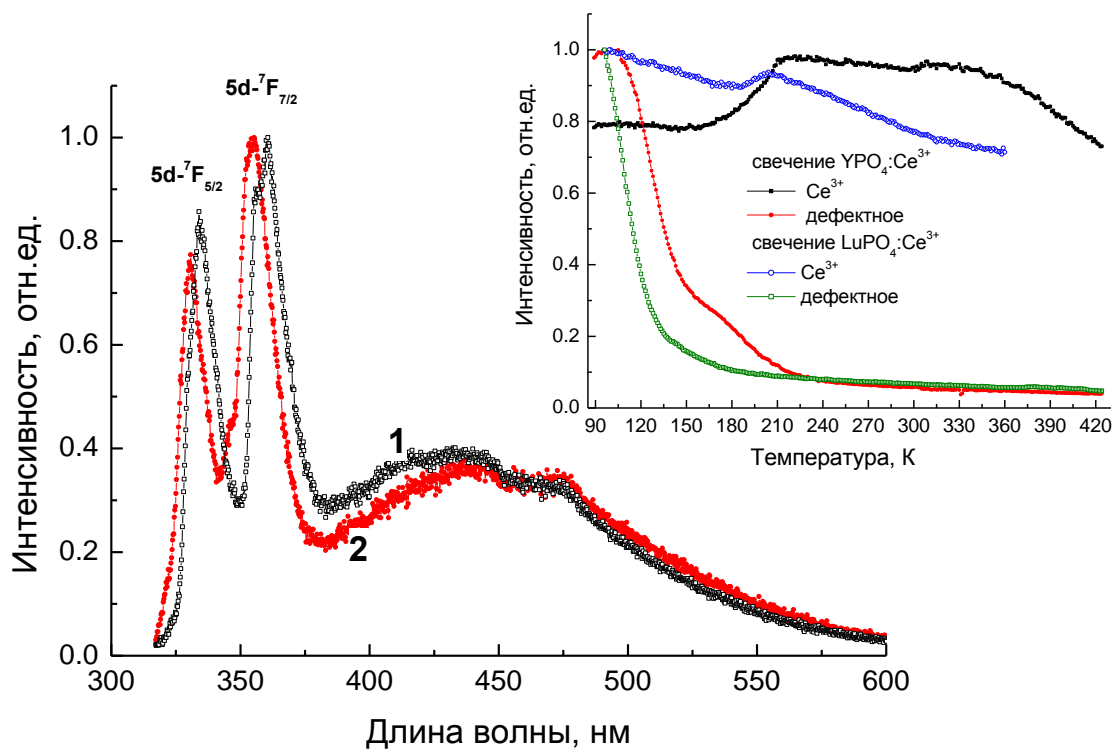


Рисунок 4.9. Спектры люминесценции $\text{LuPO}_4:\text{Ce}^{3+}$ (1) и $\text{YPO}_4:\text{Ce}^{3+}$ (2) при возбуждении рентгеновским излучением, $T=80$ К. На вставке: температурная зависимость свечения дефектов и примеси Ce^{3+} в $\text{YPO}_4:\text{Ce}^{3+}$ и $\text{LuPO}_4:\text{Ce}^{3+}$ при возбуждении рентгеновским излучением.

от 100 до 190 К сменяется ростом в узкой области 190 – 210 К, при дальнейшем повышении температуры происходит постепенное уменьшение интенсивности свечения. В результате интенсивность уменьшается на 30% при повышении температуры от 80 до 380 К. Отметим, что увеличение интенсивности в обоих фосфатах в области 180-210 К совпадает с положением ТСЛ пиков, и связано с «выключением» конкурирующего канала релаксации в виде ловушек. Детальное рассмотрение кривых ТСЛ будет приведено в пункте 4.7.

Исследование относительной интенсивности люминесценции для серии фосфатов $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{PO}_4:\text{Ce}^{3+}$ показало сложную зависимость от величины x при возбуждении как УФ, так и рентгеновским излучением (рисунок 4.8, вставка). Для фосфатов с $x = 0.5$ наблюдается минимум относительной интенсивности люминесценции при всех типах возбуждения. Образец с $x = 0.1$ показывает незначительное увеличение интенсивности свечения по сравнению с другими составами при УФ- возбуждении. При рентгеновском

возбуждении $\text{LuPO}_4:\text{Ce}^{3+}$ обладает наиболее ярким свечением. Это может быть связано с тем, что фосфат лютеция обладает наибольшей плотностью среди кристаллов серии, за счет чего он лучше поглощает рентгеновское излучение в люминесцирующем приповерхностном слое поликристаллического образца.

4.3.2 Кинетики затухания люминесценции серии $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{PO}_4:\text{Ce}^{3+}$

Кинетики затухания люминесценции для серии $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{PO}_4:\text{Ce}^{3+}$ при возбуждении рентгеновским излучением представлены на рисунке 4.10. При обработке экспериментальных кривых учитывался импульс рассеянного света. Полученные кривые затухания были аппроксимированы с использованием суммы двух экспоненциальных функций. Параметры аппроксимации представлены в таблице 4.2. Полученные времена затухания составляют несколько десятков нс, что является типичным для свечения Ce^{3+} в УФ-области спектра. Была обнаружена зависимость времени затухания люминесценции и уровня послесвечения от величины x . Время затухания люминесценции уменьшается с увеличением x до образца со значением $x = 0.5$, для которого было зарегистрировано наименьшее время затухания люминесценции Ce^{3+} в серии $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{PO}_4:\text{Ce}^{3+}$. Наименьший уровень послесвечения также наблюдался для этого образца. При дальнейшем увеличении концентрации Lu ($x > 0.5$) время затухания незначительно изменяется.

Кинетики затухания люминесценции для серии $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{PO}_4:\text{Ce}^{3+}$ для $x = 0, 0.5, 0.9, 1$ при ВУФ - возбуждении ($\lambda_{\text{возб.}} = 80$ нм) представлены на рисунке 4.11. Кривые $\text{LuPO}_4:\text{Ce}^{3+}$ и $\text{YPO}_4:\text{Ce}^{3+}$ имеют экспоненциальную форму, в то время как в случае смешанных фосфатов аппроксимация производилась с использованием двух экспонент. Параметры аппроксимации данных кривых приведены в таблице 4.3. Время затухания основной компоненты составляет 18-25 нс, что, как было упомянуто выше, является типичным для свечения Ce^{3+} . Наименьшее время затухания было обнаружено для фосфатов с $x = 0.5$, как и в случае рентгенолюминесценции.

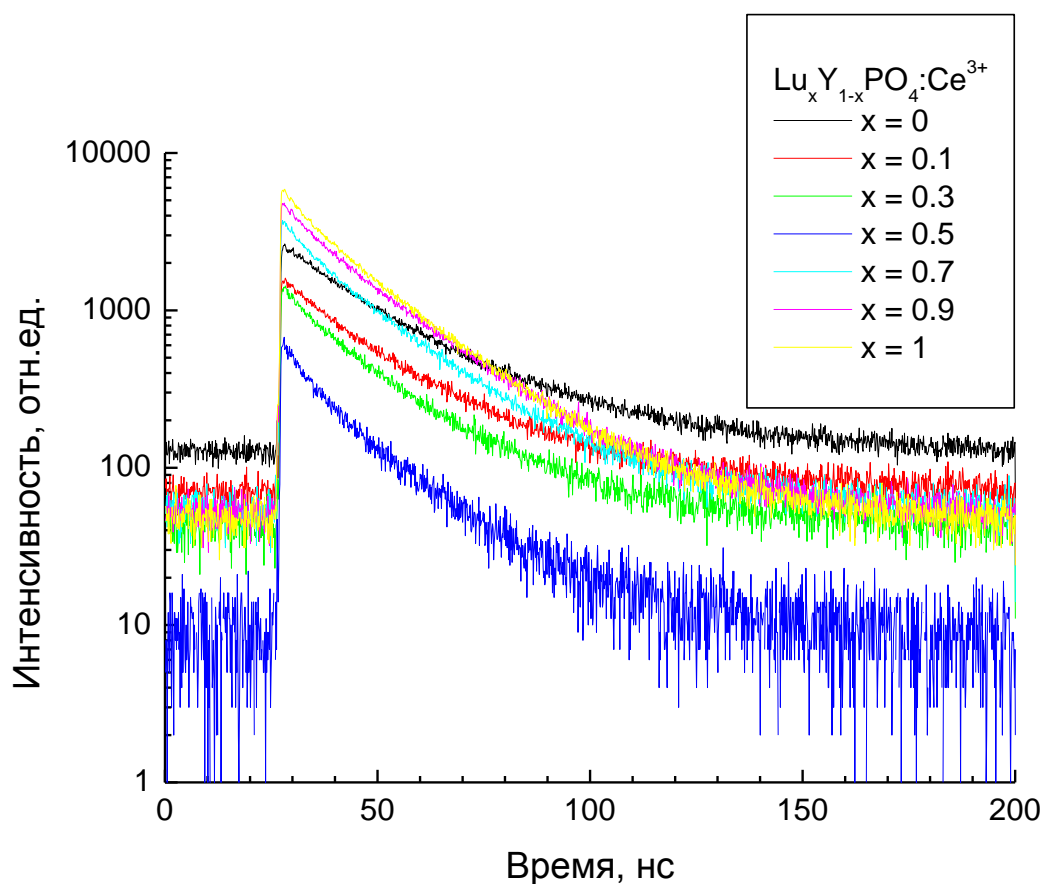


Рисунок 4.10. Кинетики затухания люминесценции Ce^{3+} для серии $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{PO}_4:\text{Ce}^{3+}$ при импульсном рентгеновском возбуждении, $T=300\text{ K}$.

Таблица 4.2 Параметры аппроксимации кинетик затухания рентгеннолюминесценции $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{PO}_4:\text{Ce}^{3+}$ экспоненциальной функцией $y = y_0 + A_1 * e^{-\frac{x}{\tau_1}} + A_2 * e^{-\frac{x}{\tau_2}}$, где τ_1 , τ_2 – характерные времена затухания, A_1 , A_2 – амплитуды этих компонент, y_0 – уровень послесвечения.

| величина x | τ_1 , нс | A_1 | τ_2 , нс | A_2 | y_0 |
|--------------|---------------|--------|---------------|-------|-------|
| 0 | 17 | 8544 | 39 | 1515 | 120 |
| 0.1 | 11 | 7794 | 28 | 2114 | 73 |
| 0.3 | 6.51 | 29726 | 21 | 3334 | 46 |
| 0.5 | 5.91 | 29562 | 20 | 1302 | 9 |
| 0.7 | 6.32 | 86039 | 21 | 9339 | 59 |
| 0.9 | 6.30 | 96414 | 21 | 12857 | 53 |
| 1 | 6.02 | 122441 | 21 | 15246 | 48 |

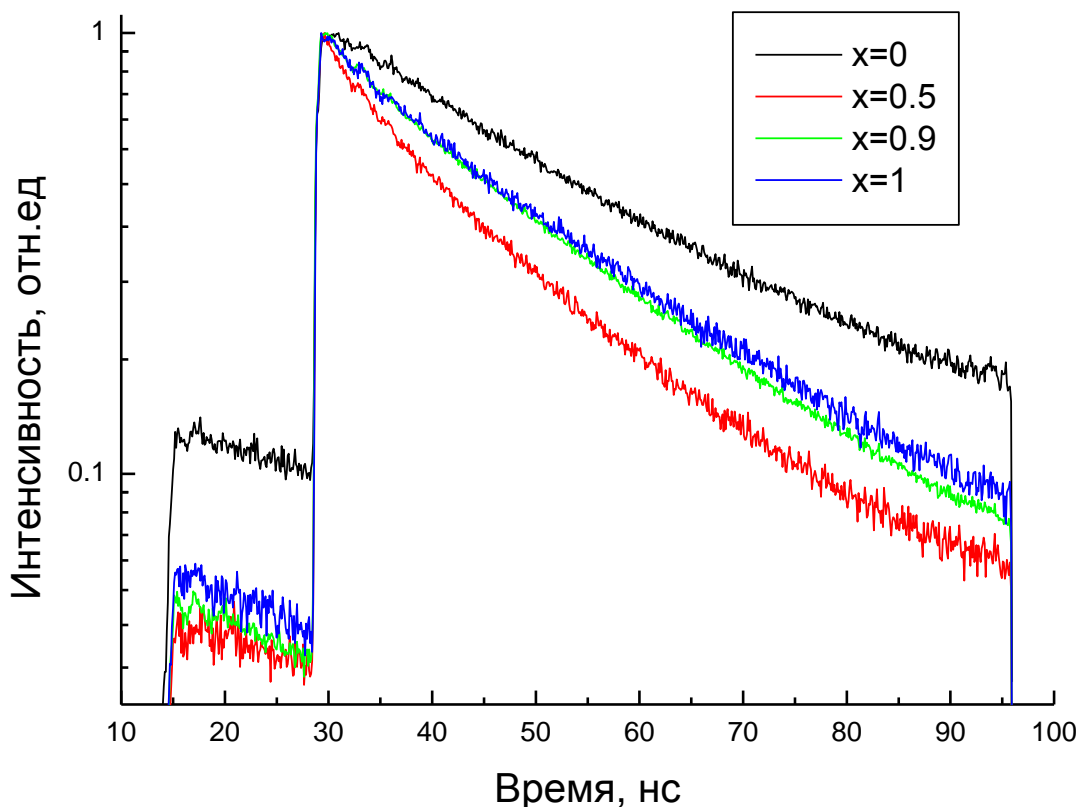


Рисунок 4.11. Кинетики затухания люминесценции для серии $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{PO}_4:\text{Ce}^{3+}$ при возбуждении $\lambda_{\text{возб.}} = 80 \text{ нм}$, $T=300 \text{ К}$.

Таблица 4.3. Параметры аппроксимации кинетик затухания люминесценции при возбуждении $\lambda_{\text{возб.}} = 80 \text{ нм}$, $T=300 \text{ К}$ экспоненциальной функцией $y = y_0 + A_1 * e^{-\frac{x}{\tau_1}}$ для $x=0$, $x=1$ и $y = y_0 + A_1 * e^{-\frac{x}{\tau_1}} + A_2 * e^{-\frac{x}{\tau_2}}$ для $x=0.5$, $x=0.9$, где τ_1 , τ_2 – характерные времена затухания, A_1 , A_2 – амплитуды этих компонент, y_0 – уровень послесвечения.

| величина x | τ_1 , нс | A_1 | τ_2 , нс | A_2 | y_0 |
|--------------|---------------|-------|---------------|-------|-------|
| 0 | - | - | 25.1 | 3.1 | 0.09 |
| 0.5 | 4.3 | 211.5 | 18.9 | 3.4 | 0.04 |
| 0.9 | 4.9 | 56.6 | 22.8 | 3.04 | 0.03 |
| 1 | - | - | 20 | 3.9 | 0.06 |

4.3.3 Спектры возбуждения люминесценции $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{PO}_4:\text{Ce}^{3+}$

Спектры возбуждения люминесценции смешанных кристаллофосфоров $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{PO}_4:\text{Ce}^{3+}$ представлены на рисунке 4.12. Полученные спектры в области от 3.5 до 6.5 эВ

состоят из 5 полос различной интенсивности, которые связаны с 4f-5d переходами на ионе Ce^{3+} . При увеличении значения x наблюдается постепенный сдвиг полос в низкоэнергетическую область, что соответствует постепенному уменьшению параметров кристаллической решетки фосфатов (рисунок 4.2). Далее с ростом энергии возбуждения спектр демонстрирует локальный минимум в области 6.6 эВ и последующий постепенный рост интенсивности от ~ 9 эВ. В области межзонного возбуждения $E_{\text{возб.}} > 9$ эВ перенос энергии на центры свечения возможен двумя способами: через экситонный ($e+h - e\text{x} - \text{Ce}^{3+(*)} - \text{Ce}^{3+} + h\nu$) и рекомбинационный ($\text{Ce}^{3+}+h - \text{Ce}^{4+} + e - \text{Ce}^{3+(*)} - \text{Ce}^{3+} + h\nu$) каналы. [139]. Подробно эти процессы были рассмотрены в пункте 3.3.2. В данной серии смешанных кристаллофосфоров фосфатов не наблюдается интенсивного пика в рассматриваемой энергетической области, который мог бы быть приписан прямому созданию экситонов. Следовательно, перенос энергии на центры свечения происходит путем последовательного захвата дырок и электронов на Ce^{3+} , т.е. основным механизмом передачи энергии является рекомбинационный. По наклону спектров можно судить об эффективности переноса энергии возбуждения на центры свечения. Видно, что для смешанного кристалла с $x=0.9$ наблюдается увеличение эффективности передачи энергии при межзонном возбуждении по сравнению с $x=0.5$ и 1 (рисунок 4.12).

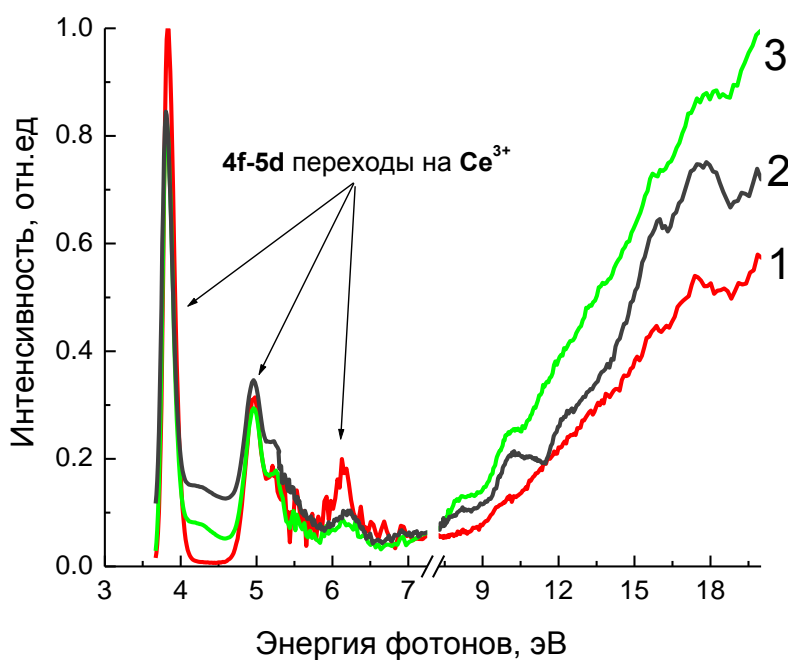


Рисунок 4.12. Спектры возбуждения люминесценции серии $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{PO}_4:\text{Ce}^{3+}$ при $x=0.5$ (1), $x=1$ (2), $x=0.9$ (3) при $\lambda_{\text{люм.}}=365$ нм, $T=300$ К.

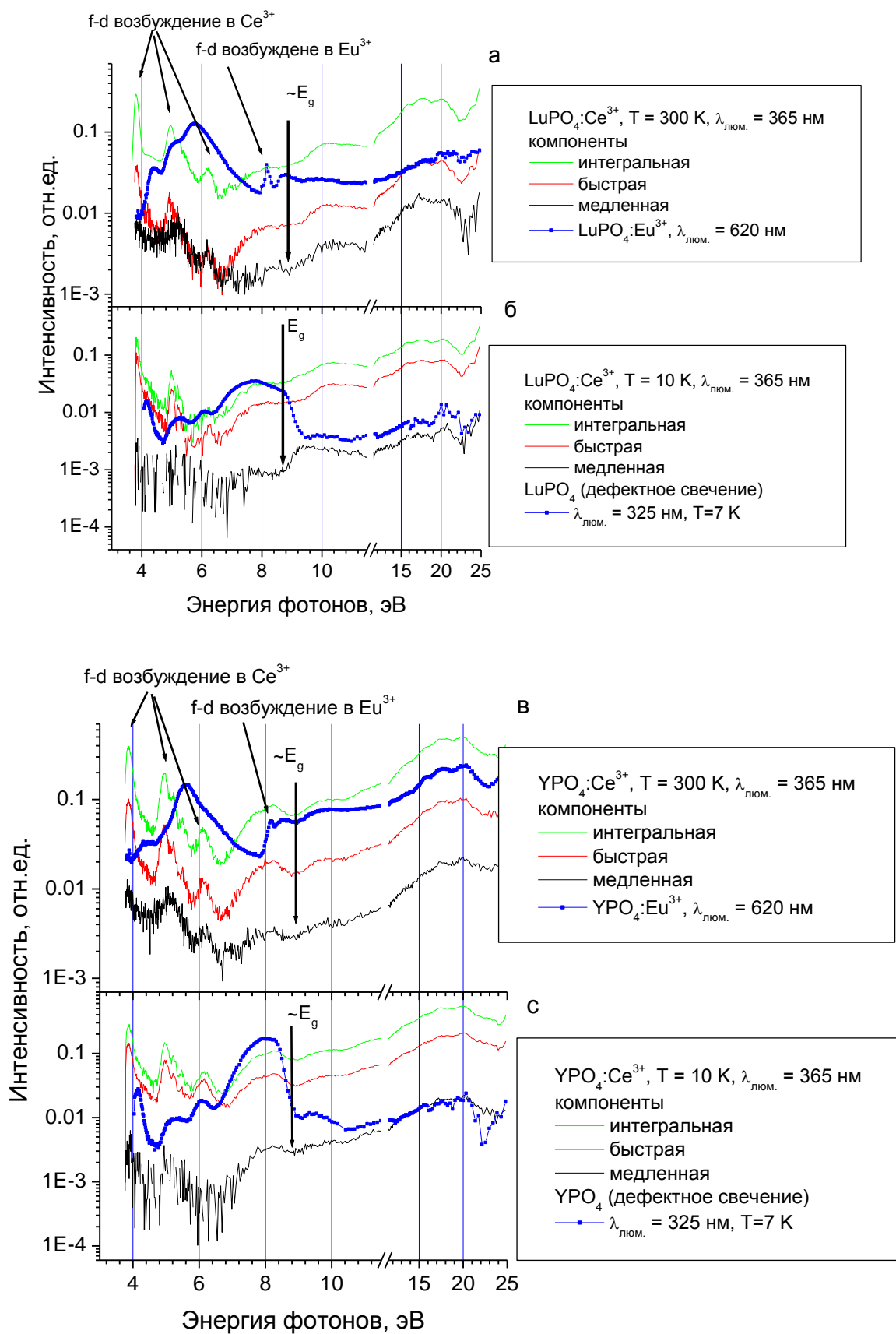


Рисунок 4.13. Спектры возбуждения люминесценции с временным разрешением $\text{LuPO}_4:\text{Ce}^{3+}$ при $T=300 \text{ K}$ (а) и $T=7 \text{ K}$ (б), $\text{YPO}_4:\text{Ce}^{3+}$ при $T=300 \text{ K}$ (в) и $T=7 \text{ K}$ (с).

Использование спектроскопии с временным разрешением позволило разделить быстрые процессы, к которым относится внутрицентровое возбуждение церия, и медленные процессы. К последним относится процесс возбуждения Ce^{3+} путем последовательного захвата разделенных электрон-дырочных пар. Это процесс начинает проявляться в спектре возбуждения сразу после края ФП. Следовательно, начало роста интенсивности медленной компоненты спектра возбуждения позволяет экспериментально определить E_g исследуемого фосфата. Спектры возбуждения люминесценции с временным разрешением $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{PO}_4:\text{Ce}^{3+}$ представлены на рисунке 4.13. Для $\text{YPO}_4:\text{Ce}^{3+}$ рост медленной компоненты наблюдался от 8.6 – 8.7 эВ. С увеличением концентрации Lu этот порог смещался до 8.8-8.9 эВ для $\text{LuPO}_4:\text{Ce}^{3+}$. Эти результаты согласуются с проведенной выше оценкой края ФП в беспримесных фосфатах по резкому спаду в спектрах возбуждения люминесценции дефектов (8.6-8.7 эВ). Следовательно, величина запрещенной зоны в смешанных кристаллофосфорах $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{PO}_4$ изменяется от 8.6 – 8.7 эВ до 8.8-8.9 эВ с увеличением значения x .

4.4 Люминесцентные свойства смешанных кристаллофосфоров фосфатов, активированных европием

4.4.1 Спектры люминесценции $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{PO}_4:\text{Eu}^{3+}$

Спектры люминесценции серии $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{PO}_4:\text{Eu}^{3+}$ представлены на рисунке 4.14 на примере образца с $x = 0.7$ при ВУФ-возбуждении ($E_{\text{возб}} = 11.3$ эВ, $T=300$ К). В области 570-720 нм наблюдалась люминесценция в виде узких линий, что типично для соединений, активированных ионами Eu^{3+} . Все наблюдаемые в спектрах люминесценции полосы могут быть приписаны внутрицентровым переходам ${}^5\text{D}_0\text{-}{}^7\text{F}_j$, ($j = 0,1,2,3,4$) в Eu^{3+} . При возбуждении рентгеновским излучением наблюдалась аналогичная структура спектра люминесценции в области 570 – 720 нм. В области 300-550 нм была также зарегистрирована низкоинтенсивная широкая полоса люминесценции, которая связана со свечением дефектов структуры в исследуемых фосфатах.

Данные по относительной интенсивности представлены на вставке рисунка 4.14 (а). Результаты, полученные при разном возбуждении на разных установках, заметно отличаются. Зависимости характеризуются отсутствием выраженной тенденции к увеличению интенсивности для промежуточных значений x или линейной зависимости. Наиболее интенсивная люминесценция наблюдается при рентгеновском возбуждении для образцов с $x = 0, 0.1$ и 0.7 . Результат по увеличению люминесценции (относительно

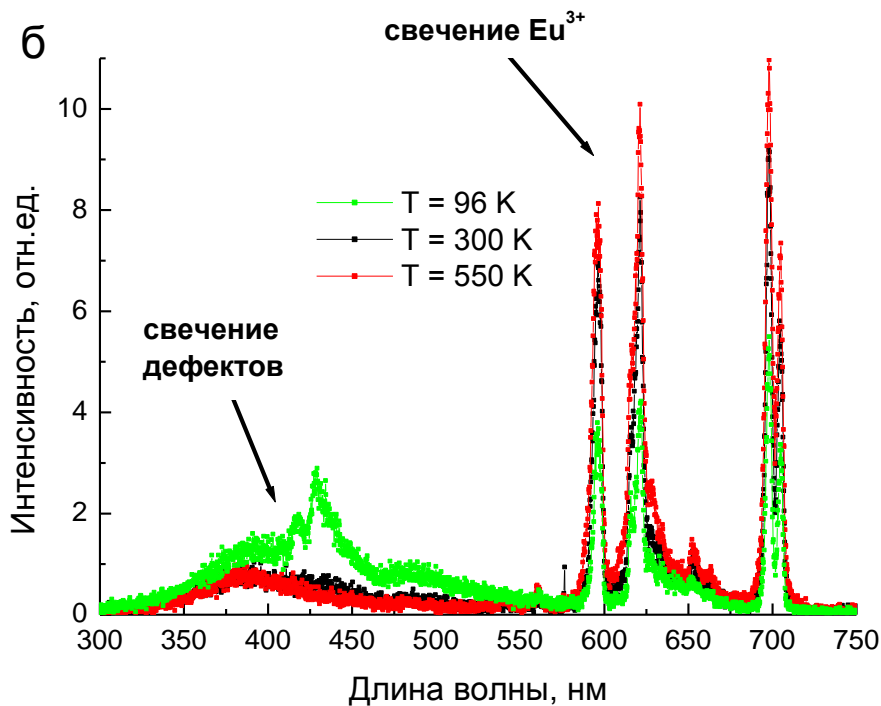
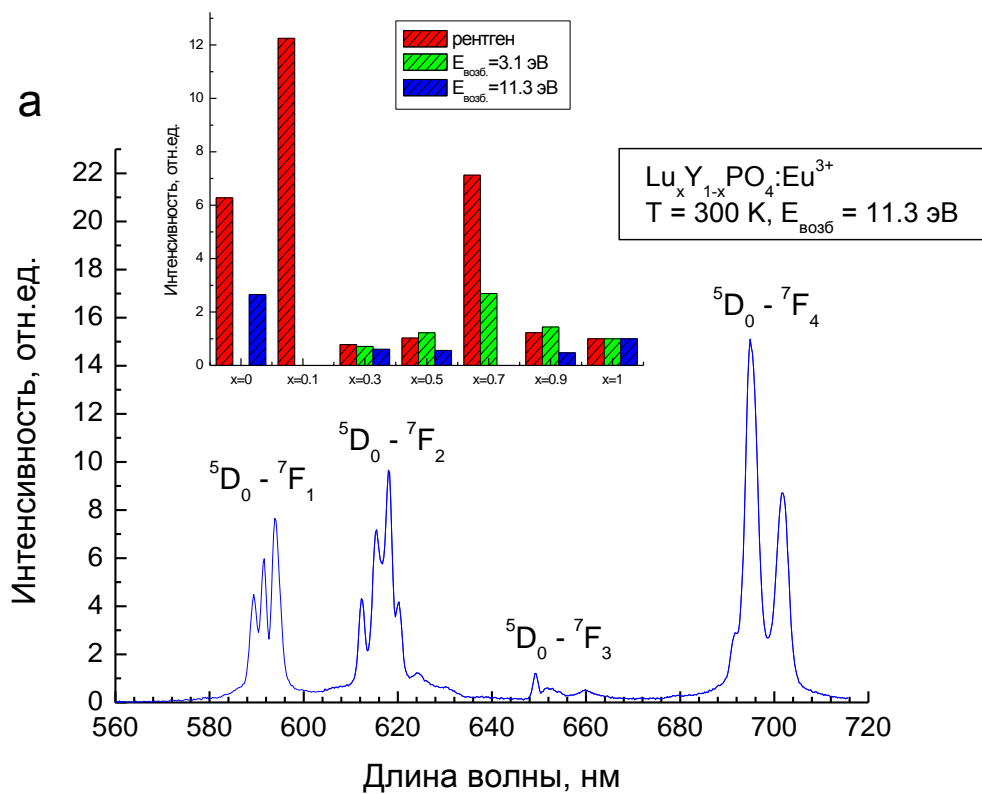


Рисунок 4.14. (а) Спектры фотолюминесценции $\text{Lu}_{0.7}\text{Y}_{0.3}\text{PO}_4:\text{Eu}^{3+}$ при $E_{\text{возб.}} = 11,3$ эВ. $T = 300$ К. На вставке: относительная интенсивность спектров люминесценции для серии $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{PO}_4:\text{Eu}^{3+}$ при рентгеновском, УФ и ВУФ- возбуждении. За единицу принята интенсивность свечения фосфата лутеция. (б) Спектры рентгенолюминесценции $\text{Lu}_{0.5}\text{Y}_{0.5}\text{PO}_4:\text{Eu}^{3+}$ при различных температурах.

образца с $x = 1$) качественно подтверждается для образца с $x = 0$ результатом, полученным при ВУФ-возбуждении и для образца с $x = 0.7$ результатом, полученным при УФ – возбуждении.

4.4.2 Спектры возбуждения люминесценции серии $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{PO}_4:\text{Eu}^{3+}$

Спектры возбуждения люминесценции $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{PO}_4:\text{Eu}^{3+}$ представлены на рисунке 4.15. В области ниже 4,5 эВ наблюдаются низко интенсивные узкие полосы, характерные для внутрицентровых f-f переходов на Eu^{3+} (рисунок 4.15(а)). Широкая полоса с максимумом при 5,8 эВ соответствует полосе с переносом заряда с кислорода на ион европия. В области ниже края фундаментального поглощения наблюдается два узких пика с максимумами при 8,15 эВ и 8,75 эВ, первый из которых предположительно связан с внутрицентровыми f-d переходами в Eu^{3+} [143], в то время как второй связан с созданием экситона (рисунок 4.15(б)).

В области межзонных переходов $E_{\text{возб.}} > 9$ эВ формирование спектров возбуждения фосфатов, активированных Eu^{3+} , возможно двумя способами: через экситонный ($e+h - \langle ex \rangle - \text{Eu}^{3+(*)} - \text{Eu}^{3+} + h\nu$) и рекомбинационный ($\text{Eu}^{3+} + e - \text{Eu}^{2+} + h - \text{Eu}^{3+(*)} - \text{Eu}^{3+} + h\nu$) каналы [139]. Однако в отличие от фосфатов, активированных Ce^{3+} (см. пункт 4.3.3), в спектрах возбуждения люминесценции был зарегистрирован пик в области края ФП (8.6-8.8 эВ). Как было показано в пункте 3.3.2, наличие такого пика является характерным для экситонного типа передачи энергии на центры свечения. Однако после этого пика не происходит спад интенсивности люминесценции, который обычно наблюдается в случае передачи энергии на Eu^{3+} исключительно через экситонный канал. При дальнейшем увеличении энергии возбуждения $E_{\text{возб.}} > 9$ эВ наблюдается постепенный рост интенсивности, что является характерным уже для рекомбинационного переноса энергии на центры свечения. Следовательно, в данном случае, как и в серии $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{VO}_3:\text{Eu}^{3+}$, вклад в формирование спектра возбуждения $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{PO}_3:\text{Eu}^{3+}$ дают оба канала передачи энергии на центр свечения - экситонный и рекомбинационный.

В смешанных кристаллофосфорах было обнаружено увеличение эффективности переноса энергии от собственных электронных состояний фосфатов к ионам Eu^{3+} . В области начала межзонных переходов для удобства анализа спектры были нормированы к одному значению при 8.6 эВ (рисунок 4.15(в)). Более выраженный рост интенсивности люминесценции в спектре возбуждения для образцов с $x = 0.5$ по сравнению с $x=0.3$ и $x=0.9$ говорит о повышении эффективности передачи энергии на центры свечения.

Именно для этого образца наблюдается наибольшая интенсивность люминесценции при рентгеновском и УФ-возбуждении (рисунок 4.14(а), вставка). Такое поведение спектров возбуждения люминесценции может указывать на ограничение разлета электрона и дырки, которое приводит к увеличению вероятности того, что электрон-дырочная пара будет захвачена на люминесцентном центре. Предполагается, что кластеризация смешанных кристаллофосфоров может являться одной из причин такого ограничения. Однако рассмотренные ниже температурные зависимости показывают, что ограничение длины разлета является не единственным, и, вероятно, не определяющим фактором увеличения относительной интенсивности люминесценции для этого образца.

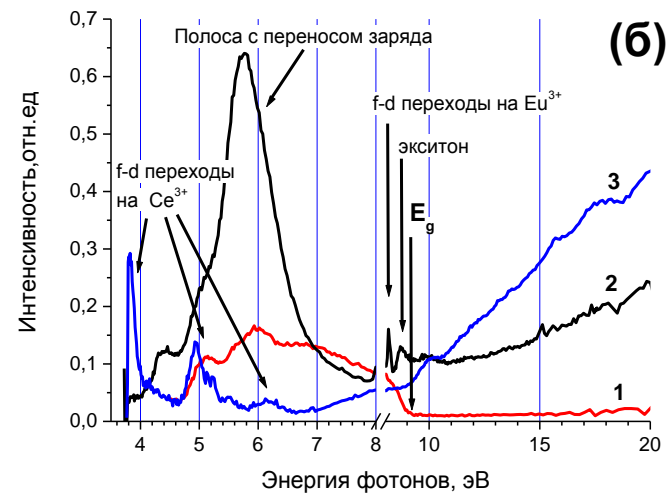
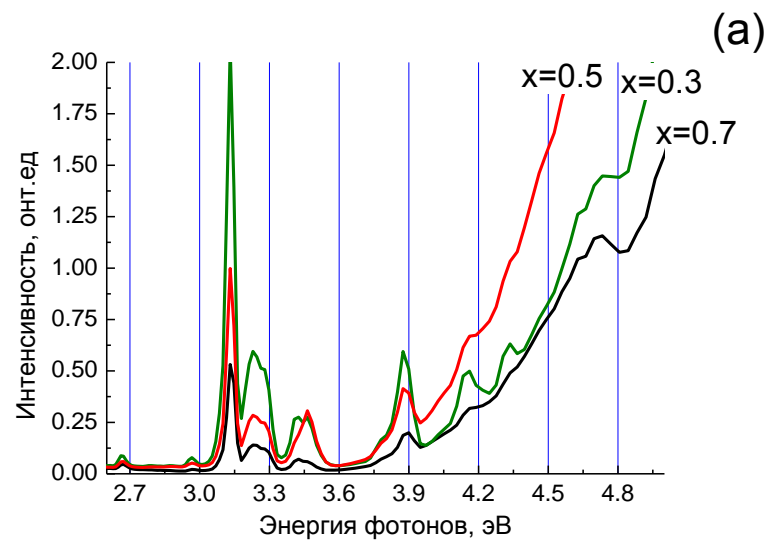


Рисунок 4.15

Спектры возбуждения люминесценции $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{PO}_4:\text{Eu}^{3+}$

(а) в области 2.5 – 4.0 эВ $\lambda_{\text{люм}} = 620$ нм для $x = 0.5$, $x = 0.7$, $x = 0.3$;

(б) в области 4.0 – 20 эВ для $x = 0.9$, $\lambda_{\text{люм.}} = 420$ нм (1), $\lambda_{\text{люм.}} = 590$ нм (2), для $\text{Lu}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{PO}_4:\text{Ce}^{3+}$ $\lambda_{\text{люм}} = 360$ нм (3);

(в) спектры возбуждения, нормированные по интенсивности при $E = 8.6$ эВ, $\lambda_{\text{люм.}} = 590$ нм для $x = 0.9$ (1), $x = 0.5$ (2), $x = 0.3$ (3), $T = 300$ К.

4.5 Температурные зависимости свечения смешанных фосфатов

Температурные зависимости интенсивности люминесценции для серии $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{PO}_4:\text{Eu}^{3+}$ при рентгеновском возбуждении примесного свечения и свечения дефектов представлены на рисунке 4.16. Температурное тушение люминесценции дефектов начинается с 100 К и к комнатной температуре она практически полностью тушится (рисунок 4.16(б)). Анализ температурных зависимостей свечения дефектов и примеси европия в $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{PO}_4:\text{Eu}^{3+}$ показывает, что они демонстрируют противоположное (антибатное) поведение, что указывает на возможное наличие конкурентного процесса в излучательной релаксации между этими центрами свечения (рисунок 4.16, вставка). При низких температурах локализация энергии возбуждения на присутствующих дефектах более вероятна, что приводит к уменьшению вероятности передачи энергии на ионы европия. При повышении температуры происходит термическое опустошение ловушек, что увеличивает подвижность носителей заряда и вероятность их захвата европием.

Смешанные кристаллофосфоры с $x = 0.1$ и $x = 0.7$ обладают большей температурной стабильностью люминесценции Eu^{3+} при $T = 250 - 550$ К (рисунок 4.16(а)). Возможно, это связано с тем, что концентрация дефектов в них меньше и они не оказывают существенного влияния на температурную зависимость люминесценции ионов европия. Именно в результате этого эффекта, данные образцы обладают наибольшей интенсивностью при комнатной температуре. Для остальных образцов серии после порогового роста интенсивности в области 200-220 К наблюдается постепенный рост интенсивности в области 220-450 К. Такой рост может быть связан с постепенным опустошением ловушек, до температуры, при которой интенсивность не выходит на плато 400-450 К. Как показано ниже, наиболее высокотемпературные пики ТСЛ наблюдаются именно в этом температурном диапазоне. Таким образом, можно сделать вывод, что в серии $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{PO}_4:\text{Eu}^{3+}$ зависимость интенсивности люминесценции от x при 300 К определяет концентрация дефектов, которая может зависеть, например, от небольших изменений условий синтеза серии. Эффект ограничения разлета электрон-дырочных пар также наблюдается в данной серии фосфатов, но не является определяющим при формировании зависимости интенсивности люминесценции.

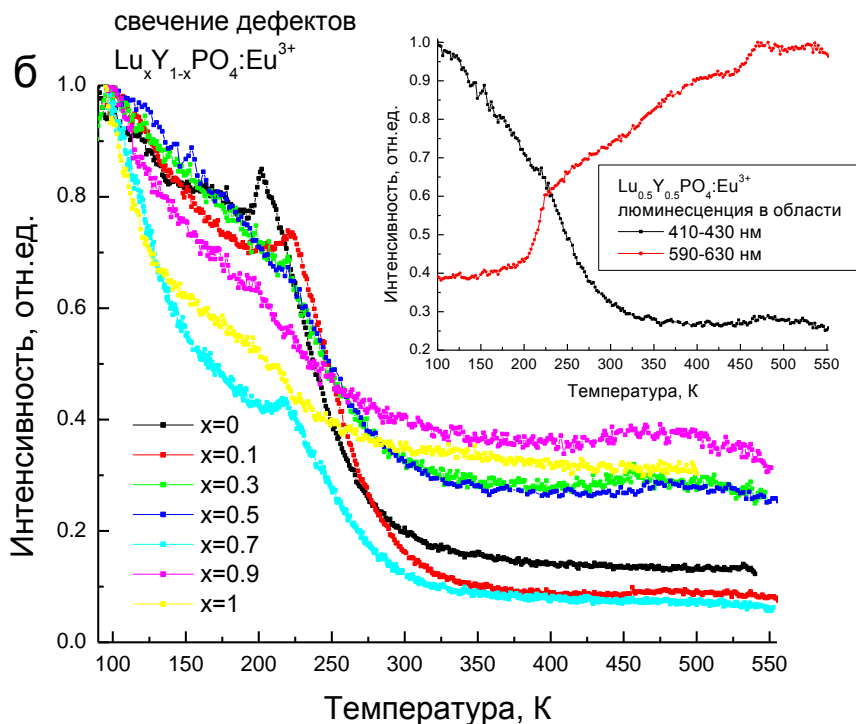
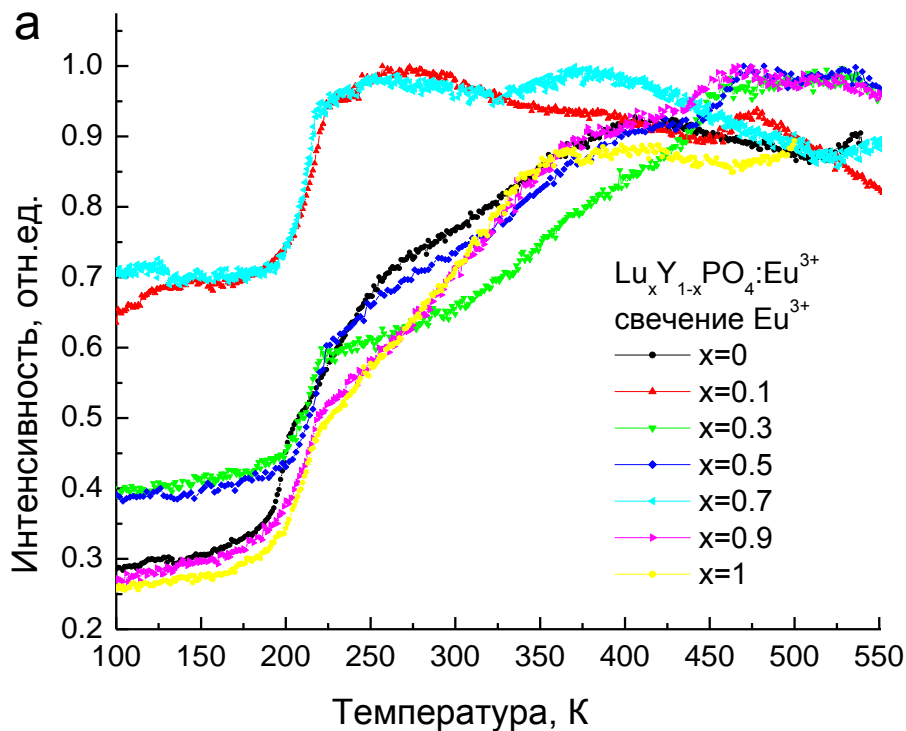


Рисунок 4.16. Температурная зависимость люминесценции $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{PO}_4:\text{Eu}^{3+}$ при возбуждении рентгеновским излучением (а) свечения европия и (б) свечения дефектов, на вставке: температурная зависимость люминесценции дефектов и Eu^{3+} в $\text{Lu}_{0.5}\text{Y}_{0.5}\text{PO}_4:\text{Eu}^{3+}$.

Далее рассмотрим температурные зависимости свечения фосфатов лютеция и иттрия, легированных Ce^{3+} или Eu^{3+} , совместно с кривыми ТСЛ (рисунок 4.17(а) и 4.17(б)) Анализ кривых ТСЛ для всей серии $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{PO}_4$ будет приведен в пункте 4.7.

Кривые ТСЛ для $\text{LuPO}_4:\text{Eu}^{3+}$ и $\text{LuPO}_4:\text{Ce}^{3+}$ (рисунок 4.17(а)) отличаются, кроме, положение основного пика ТСЛ при 225 К, которое остается неизменным. Порог температурного тушения свечения дефектов также совпадает для этих кристаллов. При этом в случае $\text{LuPO}_4:\text{Eu}^{3+}$ наблюдается более сложная форма кривой затухания свечения дефектов - в области 135-270 К присутствуют перегибы. В результате данная зависимость не может быть описана формулой Мотта. Даже несмотря на наличие температурного тушения, при 500 К было зарегистрирована интенсивность свечения 30 % от максимальной величины свечения при 90 К, в то время как для $\text{LuPO}_4:\text{Ce}^{3+}$ свечение дефектов к 400 К было потушено.

Температурная зависимость активаторной люминесценции для $\text{LuPO}_4:\text{Eu}^{3+}$ и $\text{LuPO}_4:\text{Ce}^{3+}$ существенно различается. Интенсивность свечения Ce^{3+} незначительно уменьшается от низкотемпературной границы измерений (90 К), в области 185-205 К интенсивность слегка увеличивается, а затем тушение продолжается вплоть до 370 К. В случае $\text{LuPO}_4:\text{Eu}^{3+}$ температурная зависимость свечения Eu^{3+} антибатна свечению дефектов. При 90 К наблюдается наиболее низкая интенсивность свечения Eu^{3+} - лишь 25 % от максимально наблюдаемой. Далее с ростом температуры происходит резкое увеличение интенсивности в области 190 - 220 К, а затем менее выраженный рост вплоть до 355 К, после чего интенсивность заметно не изменяется до 500 К. Наблюдаемое увеличение интенсивности свечения Eu^{3+} , вероятно, связано с постепенным опустошением ловушек, пока величина интенсивности свечения не выходит на плато.

Для фосфата иттрия в случае $\text{YPO}_4:\text{Eu}^{3+}$ основной пик ТСЛ сдвинут в высокотемпературную область (227 К) по сравнению с $\text{YPO}_4:\text{Ce}^{3+}$ (180 К). Этот сдвиг коррелирует со сдвигом порога температурного тушения свечения дефектов, которое для $\text{YPO}_4:\text{Eu}^{3+}$ начинается только после 200 К (рисунок 4.17(б)). Для $\text{YPO}_4:\text{Ce}^{3+}$ тушение свечения дефектов начинается уже от 105 К. Температурные зависимости активаторного свечения Ce^{3+} и Eu^{3+} в случае YPO_4 также отличаются. Заметный рост в области 160 – 200 К $\text{YPO}_4:\text{Ce}^{3+}$ коррелирует с положением пика ТСЛ при 180 К. С дальнейшим повышением температуры интенсивность не изменяется до 350 К, после чего начинается уменьшение интенсивности, связанное с процессом внутрицентрового температурного тушения. В случае $\text{YPO}_4:\text{Eu}^{3+}$ увеличение интенсивности свечения наблюдалось в области 200 - 400 К, которая совпадает с областью регистрации пиков ТСЛ этого образца.

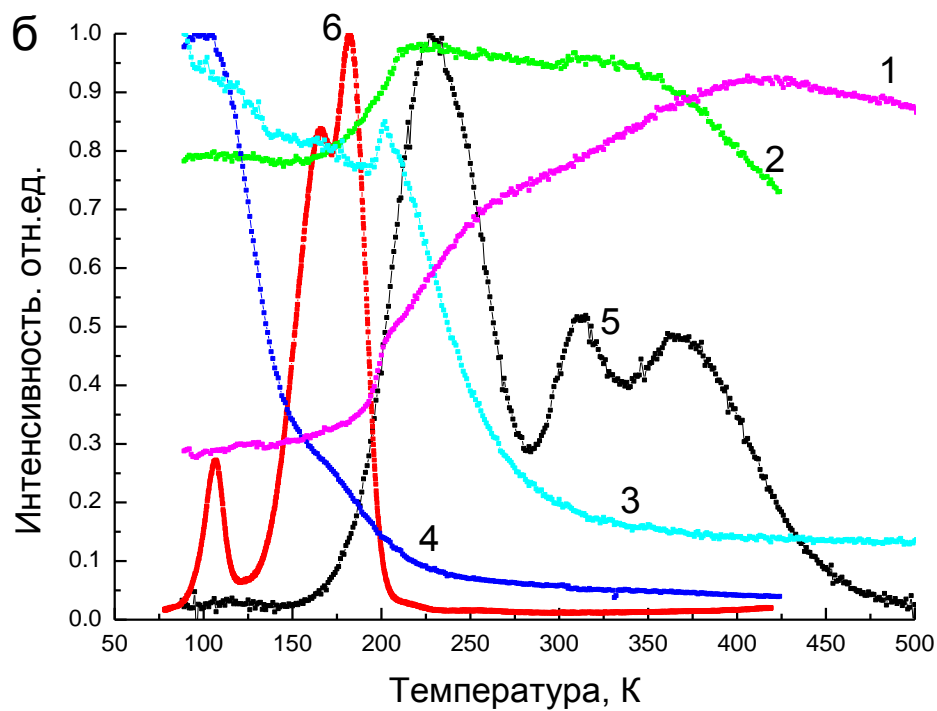
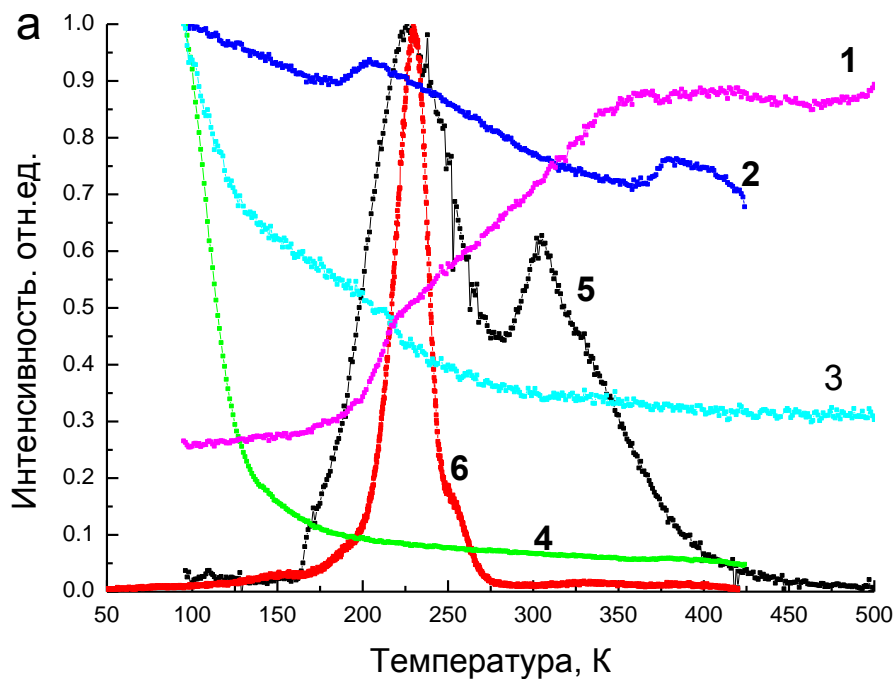


Рисунок 4.17. Температурные зависимости рентгенолюминесценции свечения лиганда в $\text{APO}_4:\text{Eu}^{3+}$ (1), $\text{APO}_4:\text{Ce}^{3+}$ (2) и дефектов в $\text{APO}_4:\text{Eu}^{3+}$ (3), $\text{APO}_4:\text{Ce}^{3+}$ (4) при возбуждении рентгеновским излучением, где (а) $A=\text{Lu}$, (б) $A=\text{Y}$. Кривые ТСЛ $\text{APO}_4:\text{Eu}^{3+}$ (5) и $\text{APO}_4:\text{Ce}^{3+}$ (6), измеренные после рентгеновского облучения.

Выход на плато в области температур выше 400 К коррелирует с опустошением всех ловушек. Таким образом, отличия температурных зависимостей активаторного свечения в $\text{YPO}_4:\text{Eu}^{3+}$ и $\text{YPO}_4:\text{Ce}^{3+}$ связаны с разным положением пиков ТСЛ для этих кристаллов и с разным вкладом канала захвата носителей заряда ловушками, который конкурирует с каналом переноса энергии на центры активаторного свечения.

4.7 Термостимулированная люминесценция смешанных фосфатов

Кривые ТСЛ фосфатов, активированных Ce^{3+} , показаны на рисунке 4.18. Полученные кривые состоят из двух групп пиков в диапазоне температур 85-125 К и 130-275 К. В случае $\text{YPO}_4:\text{Ce}^{3+}$ был зарегистрирован пик с максимумом при 110 К (пик А) и два перекрывающихся пика при 160 К (пик В) и 180 К (пик С). С увеличением значения x структура кривых ТСЛ изменяется следующим образом. Для образцов с $x = 0.1, 0.7, 0.9$ было зарегистрировано два перекрывающихся низкоинтенсивных пика (А и А') с максимумами при 100 К и 120 К. Для образцов с $x = 0.3, 0.5$ наблюдался только один пик ТСЛ, в то время как для смешанных кристаллофосфоров с $x = 1$ вообще не наблюдалось ТСЛ в вышеупомянутой температурной области.

Профиль неэлементарного пика ТСЛ в области 130-275 К также претерпевает изменения с увеличением значения x . Наиболее заметным изменением является сдвиг этой группы пиков в высокотемпературную область. Также стоит отметить, что происходит уменьшение интенсивности пика В и постепенное усиление его перекрытия с пиком С для образцов с $x \geq 0.3$. Действительно, наблюдается существенное уширение неэлементарного пика для образцов с $x = 0.3$ и $x = 0.5$, однако, для $x > 0.5$, наоборот, наблюдается его сужение.

На основании того, что Ce^{3+} является стабильной дырочной ловушкой [112], было высказано предположение, что наблюдаемые пики связаны с тепловым высвобождением электронов из ловушек в смешанных фосфатах. Рекомбинационный процесс, ответственный за эти пики ТСЛ, может быть описан следующим способом. После возбуждения присутствующие дырки захватываются ионами Ce^{3+} в соответствии со схемой: $\text{Ce}^{3+} + h \rightarrow \text{Ce}^{4+}$. В процессе нагрева электроны термически высвобождаются из ловушек в зону проводимости и захватываются ионами Ce^{4+} , где происходит излучательная рекомбинация с захваченными ранее дырками и последующее формирование 5d-4f люминесценции Ce^{3+} . При этом спектр свечения пиков ТСЛ должен состоять из люминесценции Ce^{3+} .

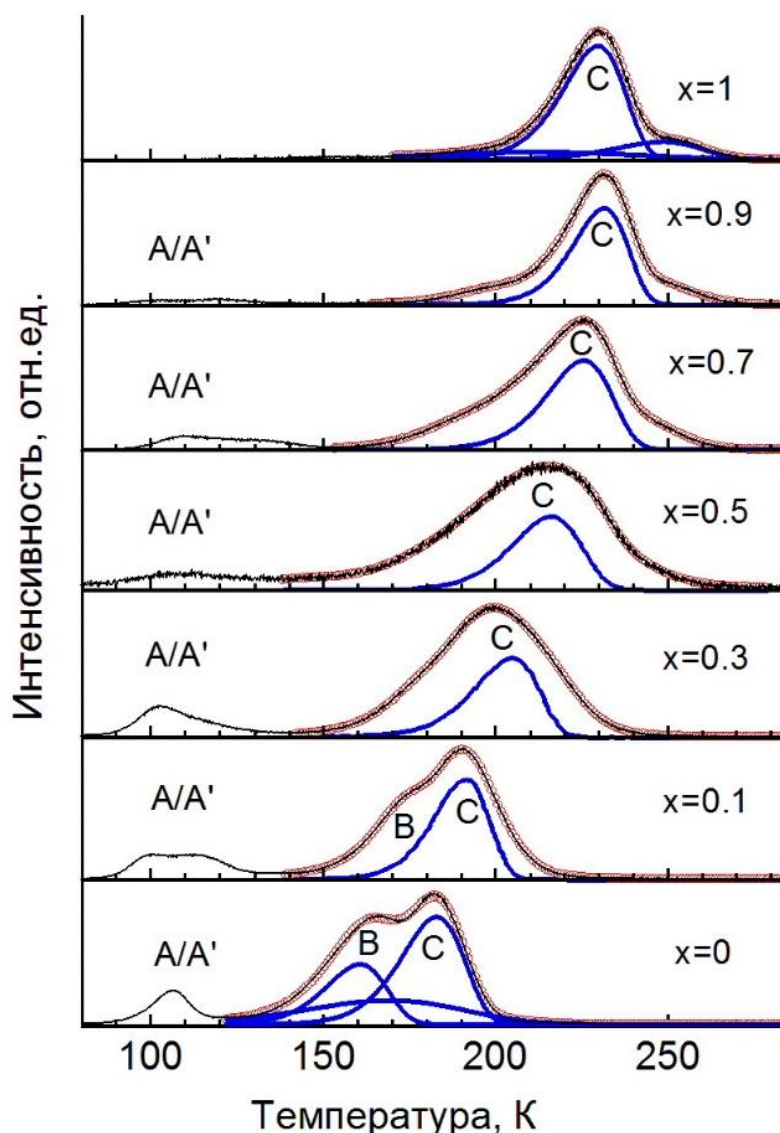


Рисунок 4.18. Кривые ТСЛ смешанных кристаллофосфоров $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{PO}_4:\text{Ce}^{3+}$, измеренных после облучения электронами (черная кривая); элементарные пики ТСЛ (синие кривые), результат аппроксимации элементарными пиками (красные кривые) в приближении кинетики первого порядка.

Спектры люминесценции пиков ТСЛ серии $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{PO}_4:\text{Ce}^{3+}$ представлены на рисунке 4.19. Видно, что люминесценция наблюдалась в виде двух полос с максимумами при 334 нм и 362 нм, что соответствует $5d-4f$ переходам в ионе Ce^{3+} . Спектральный состав люминесценции ТСЛ пиков аналогичен стационарному свечению этих кристаллов в области 320-380, который также представлен на рисунке 4.19. Следует отметить, что в стационарном спектре люминесценции помимо свечения церия также наблюдалась дополнительная широкая полоса в области 380-600 нм, природа которой уже обсуждалась в пункте 4.3.

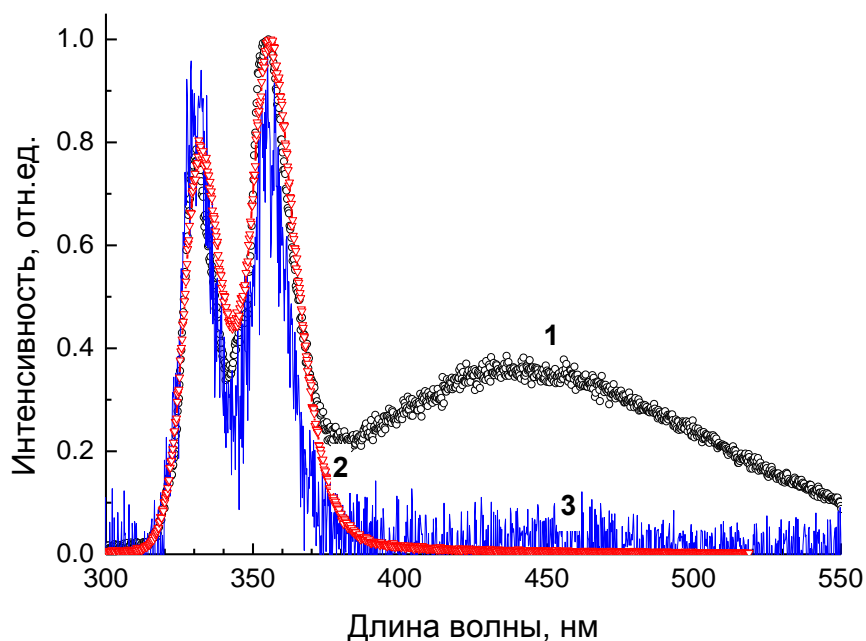


Рисунок 4.19. Спектры стационарной люминесценции при возбуждении рентгеновским излучением, $T=96$ К (1) и $T=300$ К (2); спектр люминесценции пиков А, В, С кривой ТСЛ (3) $YPO_4:Ce^{3+}$.

Природа электронных ловушек в YPO_4 , активированном РЗЭ, обсуждалась в работах [155-157] где также наблюдалось две группы пиков ТСЛ. Первая из них состоит из двух пиков с максимумами 100 К и 110 К. Эти пики наблюдались только в фосфатах, активированных Ce^{3+} , и ассоциировались с присутствием церия в кристалле [156-157]. Возможность захвата электрона ионом церия и в результате формирования Ce^{2+} рассматривалось ранее в работах [117, 155.]. В соответствии с расчетами, проведенными в работе [155] первое возбужденное состояние Ce^{2+} располагается на 0.38 эВ ниже дна зоны проводимости. Следовательно, в этом случае электроны могут быть захвачены ионами церия в соответствие со схемой: $Ce^{3+} + e \rightarrow 5d^1 4f^1 Ce^{2+}$. Основываясь на этом, было сделано предположение, что природа пиков А и А' связана с температурным высвобождением электронов из Ce^{2+} и их дальнейшей рекомбинацией с дырками на Ce^{4+} .

Вторая группа пиков ТСЛ была зарегистрирована в температурном диапазоне 190-230 К с максимумом при 190 К. Эти пики имели сложную форму и были аппроксимированы элементарными пиками ТСЛ в приближении кинетики первого порядка с учетом предположения, что потолок валентной зоны и дно зоны проводимости являются плоскими. Число аппроксимирующих пиков варьировалось от 3 до 6 в зависимости от значения x в смешанном кристалле. Минимальное количество пиков

использовалось при аппроксимации ТСЛ фосфатов иттрия и лютеция, а максимальное количество требовалось для аппроксимации смешанного кристалла с равным содержанием катионов иттрия и лютеция ($x = 0.5$). Это, предположительно, связано с частичным разупорядочением структуры в смешанных кристаллофосфорах, что влечет за собой расширение спектра глубин ловушек. Аппроксимация позволила выделить доминирующий элементарный пик ТСЛ, который обозначен на рисунке 4.19 как С. Зависимость энергии активации $E_{акт.}$, соответствующей этому пику, от состава смешанного кристалла представлена на рисунке 4.20. Установлено, что с увеличением значения x в $Lu_xY_{1-x}PO_4:Ce^{3+}$ происходит постепенное увеличение $E_{акт}$ до ~ 0.2 эВ.

Предполагается, что основной пик С связан с дефектами матрицы – кислородными вакансиями. Предположение сделано на основании того, что аналогичный пик ТСЛ наблюдался в YPO_4 , активированном различными РЗ ионами [155]. Соответствующая ловушка, вероятно, не связана с катионными узлами Lu или Y, поскольку этот пик ТСЛ также был обнаружен во всем ряде смешанных кристаллофосфоров, включая $LuPO_4$ и YPO_4 . Для более точного определения природы этих точечных дефектов необходимы дополнительные исследования, например, с использованием метода электронно-парамагнитного резонанса или с помощью анализа результатов исследований изоструктурных фосфатов, активированных РЗ ионами.

Кривые ТСЛ смешанных кристаллофосфатов фосфатов, активированных Eu^{3+} , показаны на рисунке 4.21. Измерения кривых ТСЛ проводились после облучения рентгеновским излучением и электронным пучком. Было установлено, что в основном профили их кривых совпадают. Только для образца с $x = 0.7$ наблюдался дополнительный низкотемпературный пик после облучения образцов электронами. В дальнейшем будут рассматриваться результаты измерений кривых ТСЛ только после облучения рентгеновским излучением, поскольку в этом случае измерения проведены в более широком температурном диапазоне. Полученные кривые ТСЛ в случае $YPO_4:Eu^{3+}$ состоят из одиночного пика с максимумом при 225 К (пик D) и двух перекрывающихся пиков при 310 К (пик E) и 375 К (пик F), соответственно. Положение пика D колеблется около 225 К и не меняется при увеличении x от 0 до 1. В случае перекрывающихся пиков E и F зависимость их положения и относительной интенсивности является более сложной, однако также не наблюдается их последовательный сдвиг при увеличении значения x . Предполагается, что изменение формы кривой ТСЛ в этой области связано с перераспределением интенсивности пиков E и F в зависимости от смешанного кристалла.

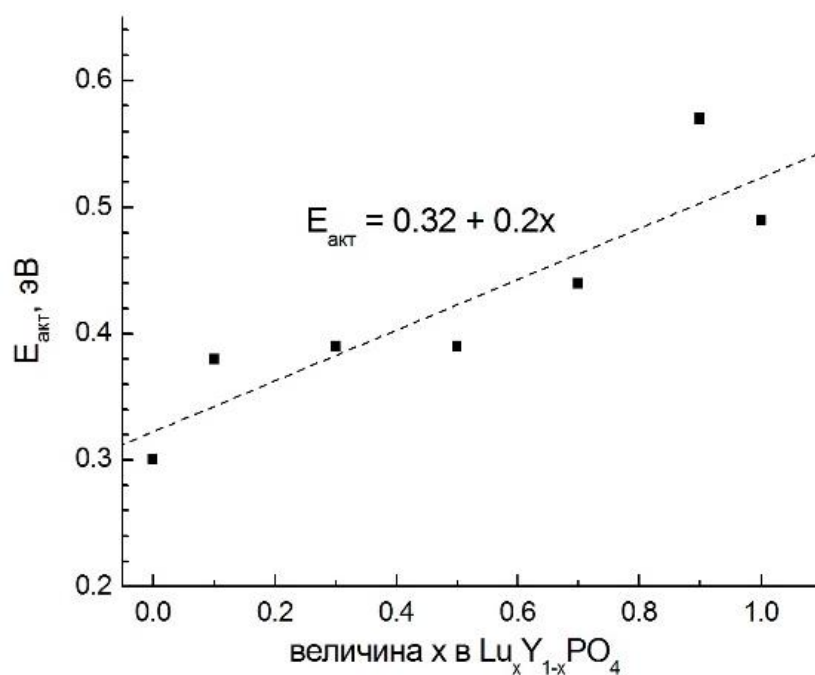


Рисунок 4.20. Зависимость энергии активации основного элементарного пика С от величины x в смешанных кристаллофосфорах $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{PO}_4:\text{Ce}^{3+}$ и линейная аппроксимация экспериментальных данных (пунктирная линия).

Таким образом, для $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{PO}_4:\text{Eu}^{3+}$, положение пиков ТСЛ не зависит от величины x . Спектральный состав стационарной люминесценции при возбуждении рентгеновским излучением и люминесценция в пиках ТСЛ показаны на рисунке 4.22. Узкие полосы в области 580-640 нм в спектре стационарной люминесценции связаны с f-f переходами в ионе Eu^{3+} , в то время как широкая полоса в области 300-500 нм характеризуется свечением дефектов, что уже было рассмотрено в пункте 4.3.2.3. Спектр люминесценции в пиках ТСЛ D, E, F состоит из полос, соответствующих свечению Eu^{3+} . Рекомбинационный процесс, характеризующий формирование ТСЛ пиков, может быть описан следующий образом. После высокоэнергетического возбуждения электроны из зоны проводимости захватываются ионами Eu^{3+} в соответствии со схемой: $\text{Eu}^{3+} + e \rightarrow \text{Eu}^{2+}$. Далее, в результате температурной активации дырки, локализованные на ловушках, высвобождаются и, после миграции по валентной зоне, излучательно рекомбинируют на Eu^{2+} с локализованными там электронами, в результате чего наблюдается свечение Eu^{3+} . Рассматривая Eu^{3+} как стабильную электронную ловушку, можно предположить, что наблюдаемые пики ТСЛ в $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{PO}_4:\text{Eu}^{3+}$ связаны с температурным высвобождением дырок.

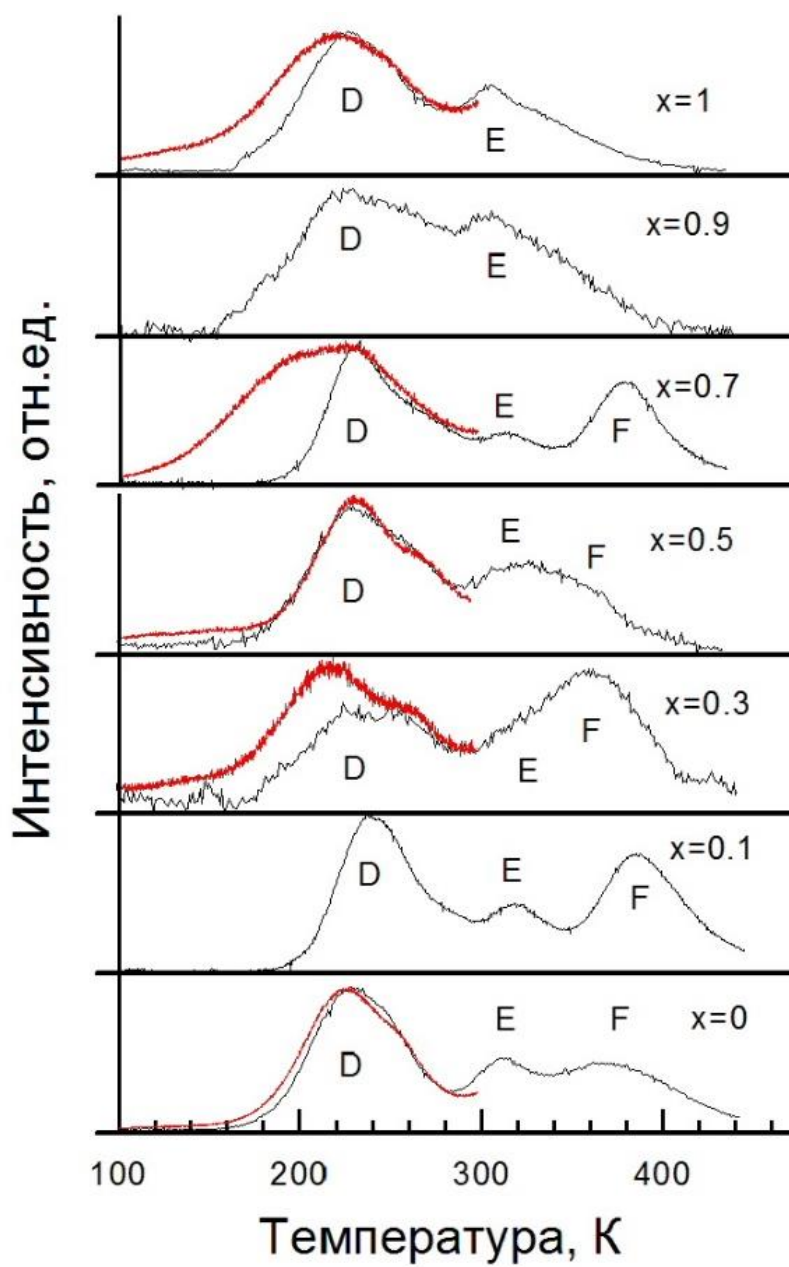


Рисунок 4.21. Кривые ТСЛ смешанных кристаллофосфоров $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{PO}_4:\text{Eu}^{3+}$, измеренные после рентгеновского облучения (черные кривые) и после облучения электронами (красные кривые).

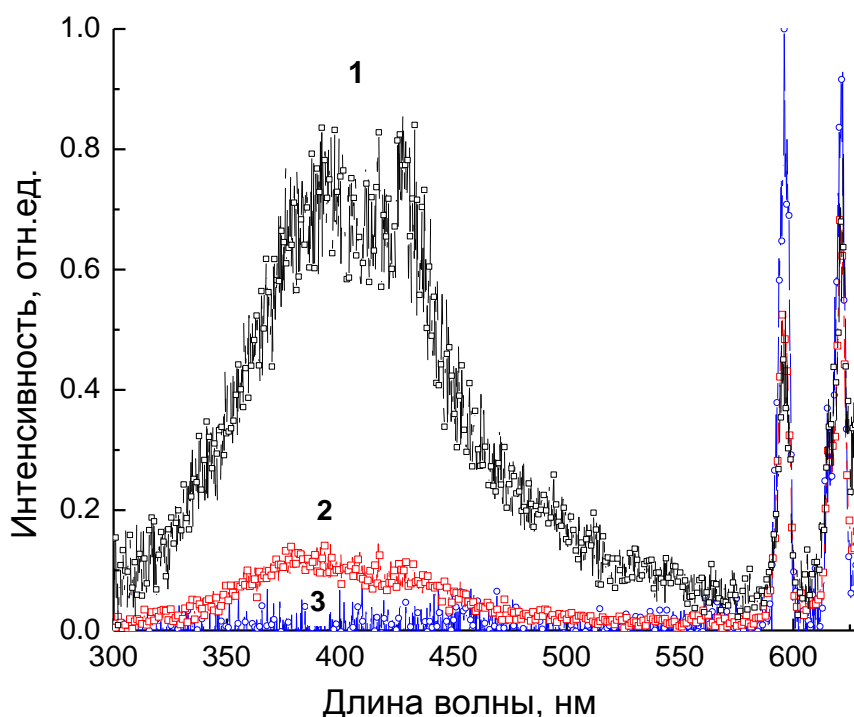


Рисунок 4.22. Спектры стационарной люминесценции $\text{Lu}_{0.3}\text{Y}_{0.7}\text{PO}_4:\text{Eu}^{3+}$ при возбуждении рентгеновским излучением при $T = 96 \text{ K}$ (1) и $T = 300 \text{ K}$ (2), а также спектр люминесценции D, E, F пиков ТСЛ (3).

Природа дырочных ловушек как в случае YPO_4 , так и в случае LuPO_4 слабо исследована. Насколько известно из анализа литературных данных, ранее исследования природы дырочных ловушек в $\text{YPO}_4:\text{Eu}^{3+}$ и $\text{LuPO}_4:\text{Eu}^{3+}$ не проводились. Однако в работе [158] были проведены измерения ТСЛ $\text{YPO}_4:\text{Eu}^{3+},\text{Ce}^{3+}$ и наблюдался широкий неэлементарный пик ТСЛ в области 320-520 К с максимумом при 400 К, т.е. в области, где были зарегистрированы пики E и F. Спектр люминесценции этого неэлементарного пика состоял из свечения Eu^{3+} и некоторых дефектов, аналогично полученным нами результатам. Следовательно, наблюдаемый для различных образцов пик ТСЛ в области 300-450 К может быть приписан свечению матричных дефектов.

4.8 Модификация зонной структуры в $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{PO}_4$

Изменение состава кристалла путем изовалентного катионного замещения позволяет изменять зонную структуру и устранять или уменьшать негативное влияние присутствующих дефектов на процессы переноса энергии к центрам свечения [6-7]. Сдвиг энергетических состояний зоны проводимости (ЗП) и валентной зоны (ВЗ) в окрестности запрещенной зоны (ЗЗ) в результате замещения одного катиона другим в

смешанных кристаллофосфорах может приводить к уменьшению глубины ловушек, которые ассоциируются с присутствующими дефектами. В некоторых случаях энергетические состояния зон могут перекрываться с ловушками и тем самым устранять их негативное воздействие на процессы переноса энергии, мы проанализировали изменение запрещенной зоны в $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{PO}_4$, на основе анализа зарегистрированных кривых ТСЛ. Высокотемпературный сдвиг пиков В и С в фосфатах, активированных Ce^{3+} , указывает на рост глубины электронных ловушек с увеличением значения x . В соответствии с рисунком 4.20. изменение значения $E_{\text{акт.}}$ составляет 0.2 эВ. Изменение глубины электронных ловушек связано со сдвигом дна ЗП относительно положения электронных ловушек. Стоит отметить, что в работах [26, 112] показано, что ЗЗ LuPO_4 больше, чем в случае YPO_4 на 0.2-0.3 эВ. Наши оценки изменения ширины запрещенной зоны, сделанные на основе анализа спектров возбуждения люминесценции дефектов, дали аналогичные значения (пункт. 4.3.3). Следовательно, величина изменения ЗЗ приблизительно совпадает с рассчитанным изменением $E_{\text{акт.}}$ в исследуемой серии смешанных кристаллофосфоров $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{PO}_4:\text{Ce}^{3+}$. Таким образом, замена катионов в $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{PO}_4$ незначительно влияет на положение электронных ловушек в запрещенной зоне, в то время как увеличение их глубины происходит за счет сдвига дна ЗП.

В случае $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{PO}_4:\text{Eu}^{3+}$ положение пиков ТСЛ не изменяется, а значит, глубина ловушек не зависит от величины x . Поскольку пики ТСЛ связаны с температурным освобождением дырочных ловушек, предполагается, что положение потолка ВЗ не изменяется в смешанных кристаллофосфорах фосфатов. Для подтверждения отсутствия влияния замены катионов в $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{PO}_4$ на положение потолка ВЗ было проведено измерение спектров возбуждения люминесценции Eu^{3+} в области полосы с переносом заряда (ППЗ), которые представлены на рисунке 4.23. ППЗ связана с электронными переходами с 2р уровней O^{2-} , которые в основном формируют ВЗ, на 4f уровни Eu^{3+} , располагающиеся в ЗЗ. Следовательно, положение этой полосы не должно изменяться, если не происходит смещения потолка ВЗ. Зарегистрированная ППЗ представляет собой широкую полосу от 4 до 7 эВ с максимумом при 5.5-5.6 эВ. Это полоса слегка уширяется только для образцов с $x=0.3$ и 1, однако их максимум не зависит от величины x . Следовательно, полученный результат подтверждает сделанный выше вывод, что положение потолка ВЗ не зависит от x .

На основе выше рассмотренных результатов была создана схема, отражающая изменения, происходящие в энергетических зонах и энергетическом положении ловушек в ЗЗ для смешанных кристаллофосфоров $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{PO}_4$, в предположении, что дно ЗП и

потолок ВЗ являются плоскими. Данная схема представлена на рисунке 4.24 и описывает увеличение ЗЗ от YPO_4 к $LuPO_4$ в ряду смешанных кристаллофосфоров $Lu_xY_{1-x}PO_4$ за счет смещения дна ЗП, в то время как положение потолка ВЗ остается неизменным.

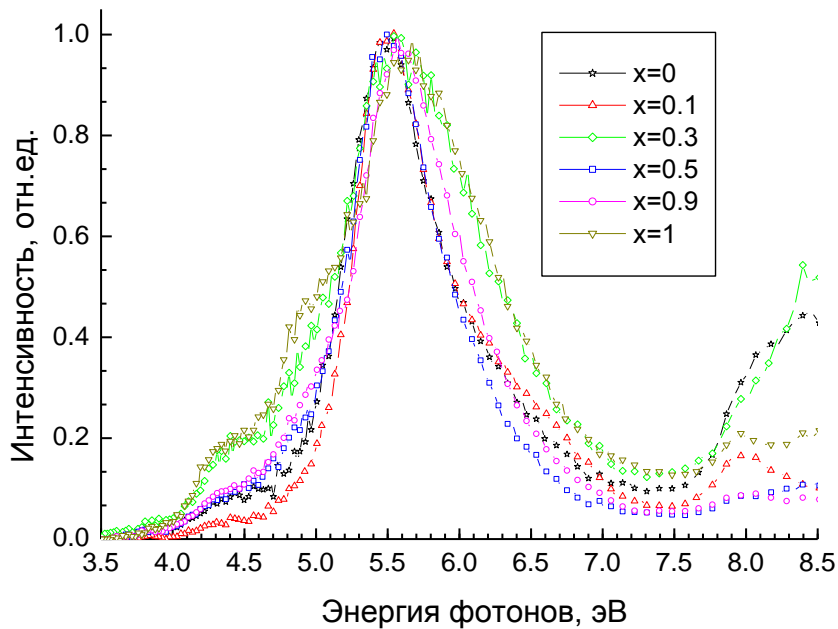


Рисунок 4.23. Спектры возбуждения люминесценции $Lu_xY_{1-x}PO_4:Eu^{3+}$ при $\lambda_{\text{люм.}}=615$ нм, $T=300$ К.

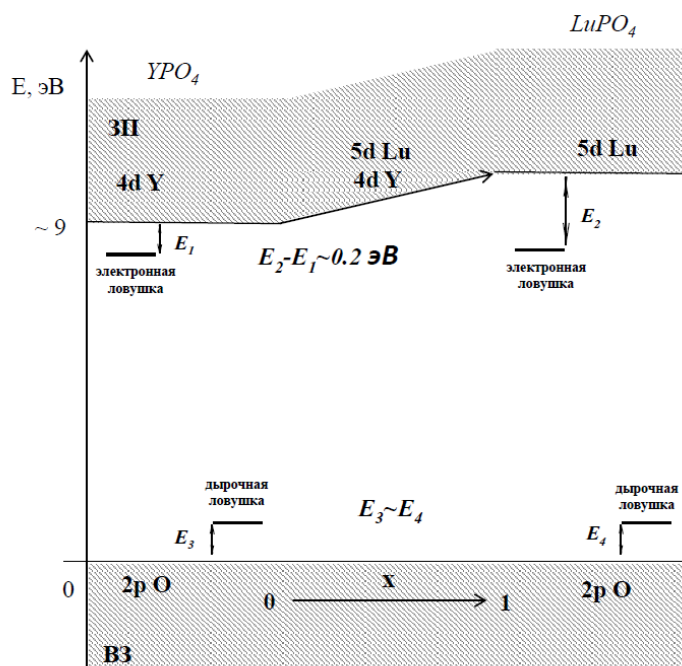


Рисунок 4.24. Схема зонной структуры $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{PO}_4$, описывающая изменение запрещенной зоны.

Выводы к главе 4

В результате проведенных исследований люминесцентных свойств смешанных кристаллофосфоров $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{PO}_4$, как беспримесных, так и активированных ионами Ce^{3+} или Eu^{3+} сделаны следующие выводы:

1. Смешанные кристаллофосфоры фосфатов $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{PO}_4$, беспримесные и активированные 0.5 мол % Ce^{3+} или Eu^{3+} , были синтезированы золь-гелевым методом. Рентгеноструктурный и фазовый анализ показали, что все кристаллы являются однородными, однофазными, хорошо структурированными соединениями с тетрагональной пространственной группой $I41/amdZ$. Установлено, что параметры элементарной ячейки **a** и **c** линейно увеличиваются от LuPO_4 к YPO_4 .

2. Исследование люминесцентных свойств беспримесных фосфатов показало, что наблюдаемые полосы при 365, 415 и 445 нм связаны с центрами свечения, сформированными на дефектах кристаллической структуры, тогда как собственная люминесценция не наблюдается вплоть до 5 К. Анализ спектров возбуждения люминесценции дефектов показал увеличение ширины запрещенной зоны смешанных фосфатов с увеличением **x**.

3. В спектре люминесценции $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{PO}_4:\text{Eu}^{3+}$ наблюдается характерная люминесценция ионов Eu^{3+} , которая в условиях низких температур сопровождается широкой полосой свечения дефектов. При этом смешанные кристаллофосфоры с $x = 0.1$ и $x = 0.7$ обладают наиболее интенсивной люминесценцией при $T = 300$ К, что коррелирует с наилучшей температурной стабильностью свечения Eu^{3+} в этих кристаллах. Показано, что на интенсивность люминесценции при 300 К в $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{PO}_4:\text{Eu}^{3+}$ определяющее влияние оказывает конкуренция центров свечения Eu^{3+} с глубокими ловушками. Анализ спектров возбуждения люминесценции показал, что в смешанных кристаллофосфорах $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{PO}_4:\text{Eu}^{3+}$ происходит увеличение эффективности переноса энергии от матрицы фосфатов на ионы Eu^{3+} . Однако этот эффект не играет определяющей роли в формировании зависимости интенсивности люминесценции от значения **x** в $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{PO}_4:\text{Eu}^{3+}$.

4. Были исследованы люминесцентные свойства серии смешанных кристаллофосфоров $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{PO}_4:\text{Ce}^{3+}$. Наблюдался сдвиг полос люминесценции Ce^{3+} в

длинноволновую область с увеличением значения x , что связано с изменением силы кристаллического поля из-за увеличения параметров элементарной решетки a и c . Получена сложная зависимость интенсивности люминесценции от значения x . Для смешанного кристалла с $x = 0.1$ было зарегистрировано увеличение относительной интенсивности свечения при УФ-возбуждении, тогда как наименьшая интенсивность свечения наблюдалась для образца с $x=0.5$ как при рентгеновском, так и УФ-возбуждении. Сделан вывод, что наблюдаемая сложная зависимость не определяется каким-либо одним наиболее выраженным эффектом, но, по-видимому, формируется в результате совместного вклада нескольких эффектов. Анализ спектров возбуждения люминесценции показал, что эффект ограничения разлета термализованных электрон-дырочных пар также вносит свой вклад в формирование данной зависимости.

5. Использование спектроскопии с временным разрешением при измерении спектров возбуждения $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{PO}_4:\text{Ce}^{3+}$ позволило оценить величину запрещенной зоны смешанных кристаллофосфоров фосфатов, которая изменялась в диапазоне от 8.6-8.7 до 8.8-8.9 эВ при увеличении x от 0 до 1.

6. Исследовано влияние соотношения Lu/Y на зонную структуру смешанных кристаллофосфоров $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{PO}_4$. Анализ кривых ТСЛ кристаллов, активированных ионами Ce^{3+} или Eu^{3+} , позволил изучить влияние соотношения Lu/Y на изменение параметров электронных и дырочных ловушек, соответственно. Показано, что с увеличением значения x происходит смещение электронных состояний дна зоны проводимости в высокоэнергетическую область на ~ 0.2 эВ при неизменном положении электронных состояний потолка валентной зоны. Таким образом, совокупность всех полученных результатов показывает, что в $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{PO}_4:\text{RE}^{3+}$ происходит увеличение запрещенной зоны с увеличением x за счет смещения электронных состояний дна зоны проводимости.

Глава 5. Люминесцентные и структурные свойства смешанных кристаллофосфоров иттрий-лютециевых ванадатов

В данной главе проведено исследование структурных и люминесцентных свойств смешанных кристаллофосфоров $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{VO}_4$, как в беспримесных, так и активированных Eu^{3+} , в зависимости от условий синтеза и относительной концентрации катионов замещения. Особое внимание было уделено исследованию модификации процессов переноса энергии на центры собственного и примесного свечения. Отличительной особенностью ванадатов от исследованных в предыдущих главах боратов и фосфатов является существенно меньшее значение ширины запрещенной зоны и отсутствие заметного вклада электронных состояний катионов замещения в формирование дна зоны проводимости.

5.1 Структурный анализ смешанных кристаллофосфоров $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{VO}_4$

Качество полученных в результате синтеза смешанных кристаллофосфоров ванадатов было подтверждено РДФ методом, как уже было показано в Главе 2. Помимо этого, после каждой стадии отжига осуществлялся контроль кристалличности и фазового состава с целью определения оптимальной температуры и времени отжига образцов. В результате были зарегистрированы некоторые изменения в положении и форме пиков дифрактограмм. С увеличением концентрации Lu^{3+} в смешанном кристалле $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{VO}_4:\text{Eu}^{3+}$ зарегистрирован сдвиг дифракционных полос в сторону увеличения угла 2θ . Смещение полос объясняется уменьшением размера элементарной ячейки из-за того, что ионный радиус Lu^{3+} (0.977 Å) меньше по сравнению с Y^{3+} (1.019 Å). На рисунке 5.1 четко прослеживается последовательный сдвиг дифракционной линии в области $2\theta = \sim 25^\circ$ с увеличением значения x . Как для беспримесных, так и активированных Eu^{3+} смешанных кристаллофосфоров ванадатов наблюдается уменьшение интенсивности и уширение этого дифракционного пика (наиболее выражено для кристалла с $x = 0.5$). После однократного отжига при 1000 °С дифракционная линия при $2\theta = \sim 25^\circ$ характеризуется дублетной структурой для кристалла $\text{Lu}_{0.5}\text{Y}_{0.5}\text{VO}_4:\text{Eu}^{3+}$ (рисунок 5.1 (а)). Это указывает нанеравномерное распределение замещаемых катионов Y и Lu, в результате чего формируются агломерации Y или Lu в разных областях кристаллита.

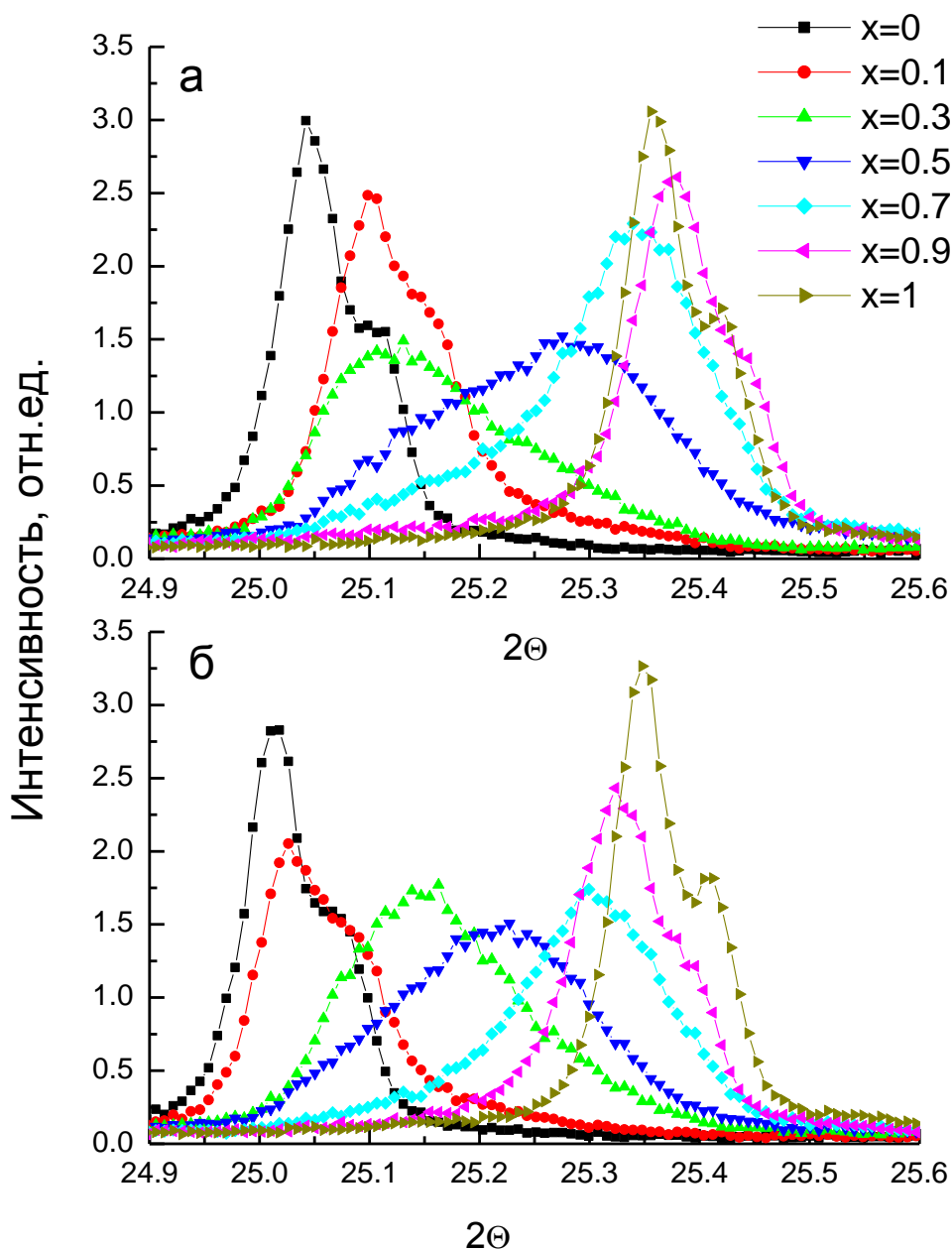


Рисунок 5.1. Дифрактограммы смешанных кристаллофосфоров $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{VO}_4:\text{Eu}^{3+}$ после отжига при $1000\text{ }^\circ\text{C}$ (а) и после трех последовательных отжигов при $1000\text{ }^\circ\text{C}$, $1000\text{ }^\circ\text{C}$ и $1200\text{ }^\circ\text{C}$ (б) в течение двух часов на воздухе.

После дальнейших этапов отжига распределение катионов замещения в $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{VO}_4:\text{Eu}^{3+}$ становится более однородным, на что указывают дифракционные линии, которые становятся элементарными, более узкими и симметричными (рисунок 5.1 (б)). Однако, несмотря на улучшение кристалличности в результате трех последовательных отжигов, в данных смешанных кристаллофосфорах все равно наблюдалось уширение дифракционных линий. Этот эффект может быть связан с искажениями элементарной ячейки кристаллов из-за различия ионных радиусов Lu^{3+} и Y^{3+} , что формирует локальные

неравномерные деформации по всей решетке. Дублетная структура дифракционных линий для чистых LuVO_4 и YVO_4 LuVO_4 и YVO_4 не зависит от количества отжигов и связана с недостаточным спектральным разрешением монохроматора близко расположенных линий $K_{\alpha 1}$, $K_{\alpha 2}$ ($\lambda(K_{\alpha 1}) = 1.5405 \text{ \AA}$, $\lambda(K_{\alpha 2}) = 1.5443 \text{ \AA}$) рентгеновского спектра [159]. Для смешанных кристаллофосфоров $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{VO}_4$ эта структура исчезает из-за уширения дифракционных линий.

С помощью данных РДФ был произведен расчет параметров решетки **a** и **c** как для беспримесных $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{VO}_4$, так и активированных Eu^{3+} . Для расчета использовали уравнение Брэгга (5.1) и соотношение тетрагональной элементарной ячейки между h , k , l - индексами Миллера и параметрами ячейки **a**, **c** (5.2):

$$n \lambda = 2 d \sin \theta \quad (5.1)$$

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (5.2)$$

где d – межплоскостное расстояние, λ – длина волны $K_{\alpha 1}$ линии спектра рентгеновского излучения, n – порядок дифракции. Также расчет постоянных решетки был произведен с помощью эмпирических линейных функций для ванадатов тетрагональной группы из работы [18]:

$$a = 2.13634 (R_m + R_o) + 0.12351 (\chi_o - \chi_m) + 1.75521, \quad (5.3a)$$

$$c = 1.49644 (R_m + R_o) - 0.09442 (\chi_o - \chi_m) + 2.94073, \quad (5.3b)$$

где индексы “ m ” и “ o ” обозначают ионный радиус R и электроотрицательность χ ионов Lu^{3+} или Y^{3+} и O^{2-} . Для $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{VO}_4$ R_m и χ_m были рассчитаны как $xR_{Lu} + (1-x)R_Y$ и $x\chi_{Lu} + (1-x)\chi_Y$. Результаты расчета постоянных решетки **a** и **c** представлены в таблице 5.1.

На рисунке 5.2 представлены зависимости параметров **a**, **c**, как экспериментально полученных, так и рассчитанных с использованием формул (5.3), от состава $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{VO}_4$. Параметры **a**, **c** изменяются в соответствии с законом Вегарда, (см. пункт 1.2) и могут быть аппроксимированы линейной функцией. Из таблицы 5.1 видно, что экспериментально полученные значения постоянных решетки хорошо согласуются с теоретически рассчитанными (отклонение составляет менее 2 %).

Таблица 5.1. Параметры кристаллической решетки (в Å) $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{VO}_4$, полученные из рентгендифрактограмм и рассчитанные по формулам (5.3).

| образец | эксперимент, РДФ | | теория, формула (5.3) | |
|--|------------------|-------|-----------------------|--------|
| | a | c | a | c |
| YVO_4 | 7.107 | 6.303 | 7.1118 | 6.2911 |
| $\text{YVO}_4:\text{Eu}$ | 7.116 | 6.299 | 7.1128 | 6.2918 |
| $\text{Lu}_{0.1}\text{Y}_{0.9}\text{VO}_4$ | 7.080 | 6.283 | 7.1023 | 6.2853 |
| $\text{Lu}_{0.1}\text{Y}_{0.9}\text{VO}_4:\text{Eu}$ | 7.116 | 6.287 | 7.1032 | 6.2860 |
| $\text{Lu}_{0.3}\text{Y}_{0.7}\text{VO}_4$ | 7.080 | 6.282 | 7.0830 | 6.2737 |
| $\text{Lu}_{0.3}\text{Y}_{0.7}\text{VO}_4:\text{Eu}$ | 7.080 | 6.293 | 7.0841 | 6.2744 |
| $\text{Lu}_{0.5}\text{Y}_{0.5}\text{VO}_4$ | 7.062 | 6.269 | 7.0638 | 6.2621 |
| $\text{Lu}_{0.5}\text{Y}_{0.5}\text{VO}_4:\text{Eu}$ | 7.062 | 6.280 | 7.0649 | 6.2977 |
| $\text{Lu}_{0.7}\text{Y}_{0.3}\text{VO}_4$ | 7.045 | 6.244 | 7.0447 | 6.2504 |
| $\text{Lu}_{0.7}\text{Y}_{0.3}\text{VO}_4:\text{Eu}$ | 7.036 | 6.248 | 7.0457 | 6.2511 |
| $\text{Lu}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{VO}_4$ | 7.018 | 6.246 | 7.0255 | 6.2388 |
| $\text{Lu}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{VO}_4:\text{Eu}$ | 7.036 | 6.237 | 7.0265 | 6.2395 |
| LuVO_4 | 7.027 | 6.231 | 7.0159 | 6.2330 |
| $\text{LuVO}_4:\text{Eu}$ | 7.028 | 6.242 | 7.0179 | 6.2343 |

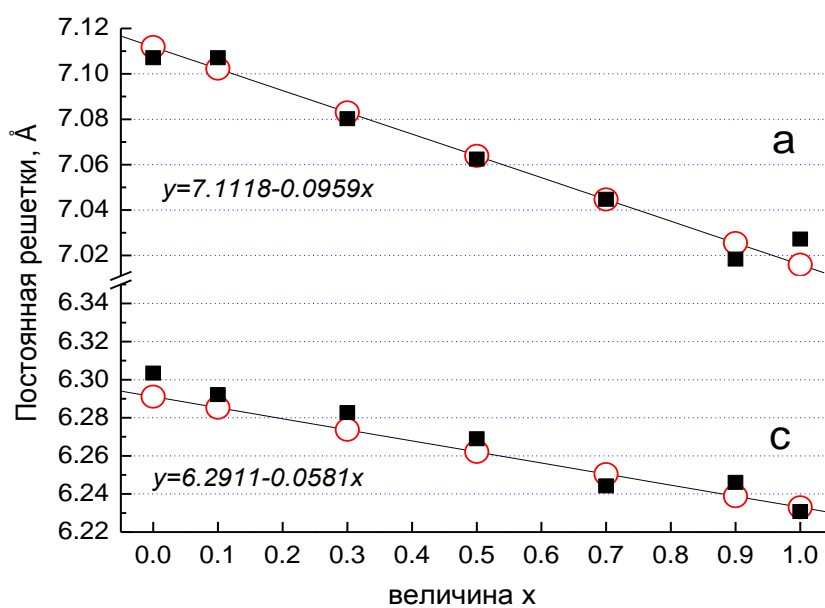


Рисунок 5.2. Экспериментальные (квадраты) и рассчитанные по формуле (3) (кружки) постоянные решетки смешанных кристаллофосфоров $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{VO}_4$.

5.2 Рамановская спектроскопия ванадатов

Влияние замещения катиона иттрия катионом лютеция на структурные свойства в смешанных кристаллофосфорах ванадатов $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{VO}_4$ было также изучено с использованием рамановской спектроскопии. Рамановские спектры ванадатов $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{VO}_4:\text{Eu}^{3+}$ представлены на рисунке 5.3. Количество наблюдаемых мод зависит от соединения серии. Для смешанных кристаллофосфоров $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{VO}_4:\text{Eu}^{3+}$ наблюдалось только 7 мод в случае $x \leq 0.3$ и 9 – в случае $x > 0.3$ из двенадцати максимально возможных мод, которые могут проявляться в тетрагональной структуре D_{4h} согласно [100]. VO_4 комплекс характеризуется 4 внутренними модами ν_1, ν_2, ν_3 и ν_4 , которые соответствуют симметричному растяжению и изгибу (ν_1, ν_2), а также антисимметричному растяжению и изгибу (ν_3 и ν_4). Рамановские моды LuVO_4 или YVO_4 могут быть рассмотрены в рамках теории групп как неприводимые представления точечной группы D_{4h} следующим образом: $\Gamma = A_{1g}(\nu_1, \nu_2) + B_{1g}(2T, \nu_3, \nu_4) + B_{2g}(\nu_3) + E_g(2T, R, \nu_3, \nu_4)$, где ν_i (1-4) соответствуют внутренним модам VO_4 комплекса, а T, R описывает смещение и вращение внешних мод, в которых задействованы одновременно катионы Lu/Y и VO_4 комплекс [101].

Наблюдаемые моды представлены в таблице 5.2. Анализ экспериментальных результатов показал, что частоты «внутренних» мод $A_g(\nu_1), E_g(\nu_3), B_g(\nu_3), B_g(\nu_4), A_g(\nu_2)$ [102] увеличиваются с величиной x . Когда катион лютеция встраивается в кристаллическую решетку YVO_4 , увеличивается эффективный заряд ионов кислорода, окружающих ионы ванадия. Это может объясняться тем, что низшие незаполненные 5d оболочки Lu лежат выше по энергиям, чем незаполненные 4d оболочки Y, которые уменьшают перекрытие волновых функций кислорода с 5d состояниями Lu. Увеличение эффективного заряда ионов кислорода будет приводить к усилению воздействия на колебания связи V–O, и, как следствие, к увеличению частоты колебаний при замене катиона иттрия лютецием. Сдвиг частот внутренних мод имеет линейную зависимость (рисунок 5.3, вставка). Наблюдаемый постепенный сдвиг указывает на то, что каждый смешанный кристаллофосфор $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{VO}_4:\text{Eu}^{3+}$ характеризуется только одной кристаллической фазой. В противоположном случае мы бы наблюдали перераспределение интенсивностей рамановских мод, соответствующих YVO_4 и LuVO_4 .

В случае внешних мод наблюдается только слабый сдвиг с увеличением значения x , который менее выражен по сравнению с внутренними колебаниями VO_4 комплекса (рисунок 5.3, б). Положение моды B_g с максимумом при 261 см^{-1} остается постоянным. Частота моды B_g с максимумом в области 160 см^{-1} уменьшается с увеличением

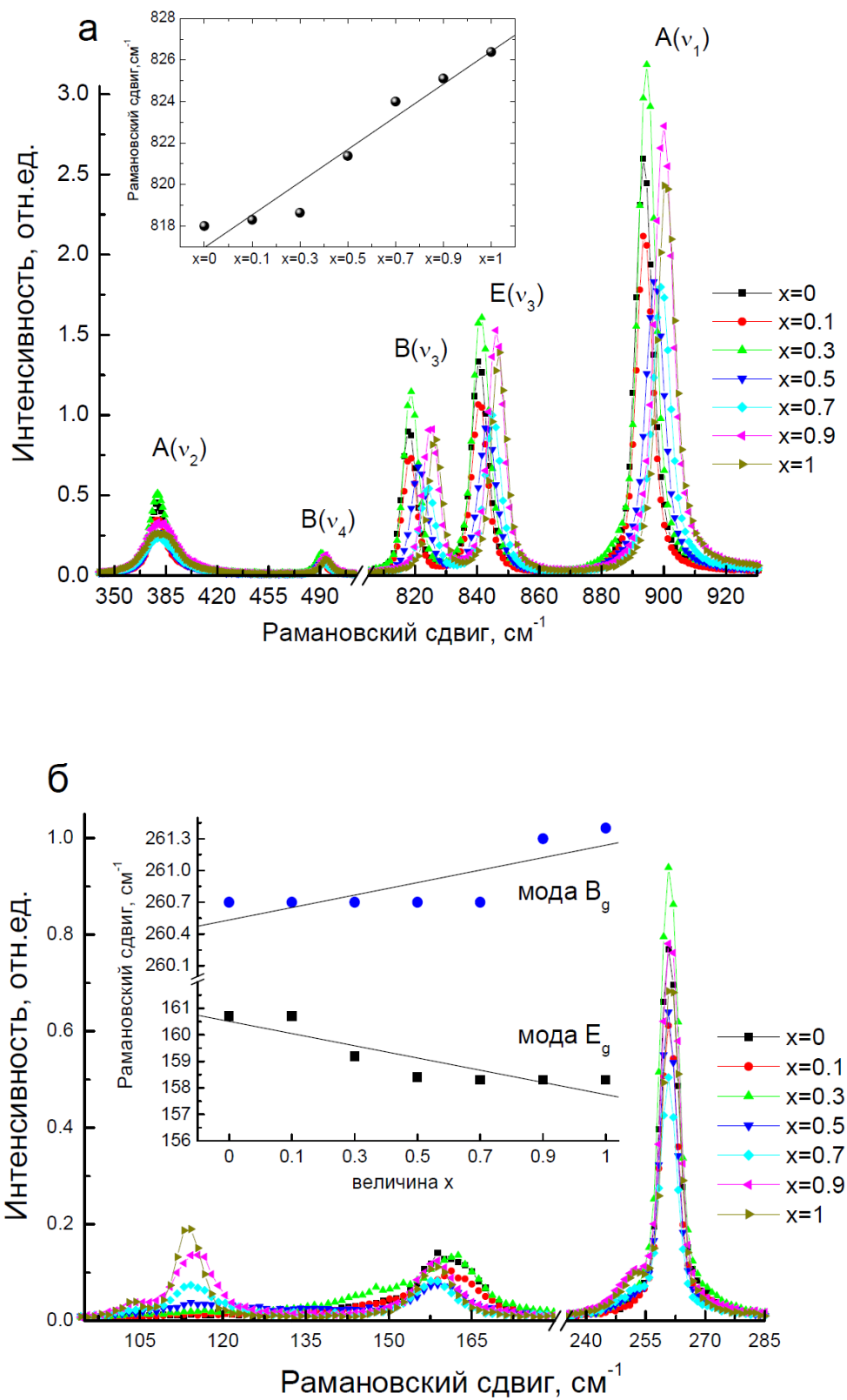


Рисунок 5.3. Рамановские активные «внутренние» (а) и «внешние» (б) моды при $T=20\text{ }^\circ\text{C}$ для $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{VO}_4:\text{Eu}^{3+}$. На вставках: зависимость рамановского сдвига «внутренней» моды $\text{B}_g(\nu_3)$ (а) и «внешних» мод E_g , B_g от величины x (б).

Таблица 5.2. Частоты рамановских активных мод при комнатной температуре для $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{VO}_4:\text{Eu}^{3+}$.

| значение x | Внутренние моды, cm^{-1} | | | | | Внешние моды, cm^{-1} | | | |
|--------------|-----------------------------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------------------------|-------|-------|----------|
| | $A_g(\nu_1)$ | $E_g(\nu_3)$ | $B_g(\nu_3)$ | $B_g(\nu_4)$ | $A_g(\nu_2)$ | B_{1g} | E_g | E_g | B_{1g} |
| 0 | 893.6 | 840.7 | 818 | 491 | 379 | 260.7 | - | 160.7 | - |
| 0.1 | 893.8 | 840.8 | 818.3 | 491 | 379.2 | 260.7 | - | 160.7 | - |
| 0.3 | 894.5 | 841.2 | 818.6 | 491 | 379.3 | 260.7 | - | 159.2 | - |
| 0.5 | 897.2 | 843.3 | 821.4 | 492 | 380 | 260.7 | - | 158.4 | 117 |
| 0.7 | 899.4 | 845 | 824 | 493 | 380.3 | 260.7 | - | 158.3 | 115 |
| 0.9 | 900 | 846.1 | 825.1 | 493.5 | 381.5 | 261.3 | 252 | 158.3 | 115.4 |
| 1 | 900.8 | 847 | 826.4 | 494.5 | 382 | 261.4 | 252 | 158.3 | 113.7 |

значения x . Мода E_g при 252 cm^{-1} имеет постоянную частоту и наблюдалась только для кристаллофосфоров с $x = 0.9$ и $x = 1$. Мода при 115 cm^{-1} возбуждается только в ванадатах с $x \geq 0.5$, и ее частота уменьшается с увеличением x . Последние две моды (252 cm^{-1} и 115 cm^{-1}) проявляются только в Lu-содержащих ванадатах и, следовательно, связаны с колебаниями катионов Lu.

5.3 Люминесцентные свойства ванадатов

5.3.1 Спектры люминесценции смешанных кристаллофосфоров $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{VO}_4$

Спектры рентгенолюминесценции неактивированных смешанных кристаллофосфоров $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{VO}_4$ представлены на рисунке 5.4. Собственное свечение неактивированных ванадатов наблюдается в виде одной широкой полосы с максимумом в области 440–475 нм, которое приписывается свечению автолокализованных экситонов [160-162] или переходам с переносом заряда на $(\text{VO}_4)^{3-}$ комплексах [119, 120]. Излом в спектре при 485 нм связан с неполной коррекцией спектра использовавшейся аппаратной функцией. При замещении катиона Y на Lu полоса люминесценции смещается в длинноволновую сторону от 440 нм в случае YVO_4 до 475 нм для LuVO_4 . Замещаемые катионы не участвуют в формировании люминесцентных центров, однако, влияют на величину кристаллического поля и, как следствие, на положение энергетических уровней центра свечения, а именно $(\text{VO}_4)^{3-}$ комплекса. Также в спектре люминесценции $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{VO}_4$ были зарегистрированы узкие полосы в области 600 и 624 нм, которые связаны с присутствием неконтролируемой примеси европия.

На рисунке 5.5 приведены спектры люминесценции смешанного кристалла $\text{Lu}_{0.5}\text{Y}_{0.5}\text{VO}_4$, как беспримесного, так и активированного европием, при $T = 300$ и 85 К. Для беспримесного образца с охлаждением наблюдается сужение полосы собственной люминесценции, что связано с уменьшением величины электрон-фононного взаимодействия. В образце, активированном ионами Eu^{3+} , при комнатной температуре наблюдается ряд узких полос в области $580\text{-}720$ нм, связанных со свечением примеси. При понижении температуры до 85 К, помимо узких полос, также проявляется широкая полоса собственной люминесценции.

Спектры люминесценции измерялись при возбуждении рентгеновским излучением после каждой процедуры отжига смешанных кристаллофосфоров (рисунок 5.6). Наблюдалось увеличение интенсивности свечения после каждой последующей стадии отжига. Вероятно, это связано с двумя эффектами: повышением кристалличности образцов, что было показано с помощью РДФ анализа (см. пункт 5.1), а также агломерацией частиц смешанного кристалла, наблюдаемого с помощью СЭМ (см. пункт 2.2.5). Наиболее заметный рост интенсивности происходит при дополнительном отжиге неактивированных образцов при 1200 °С и для образцов с $x \geq 0.7$. Согласно данным РДФ после такого отжига происходит полная кристаллизация $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{VO}_4$, что выражается в исчезновении неэлементарной структуры пиков РДФ.

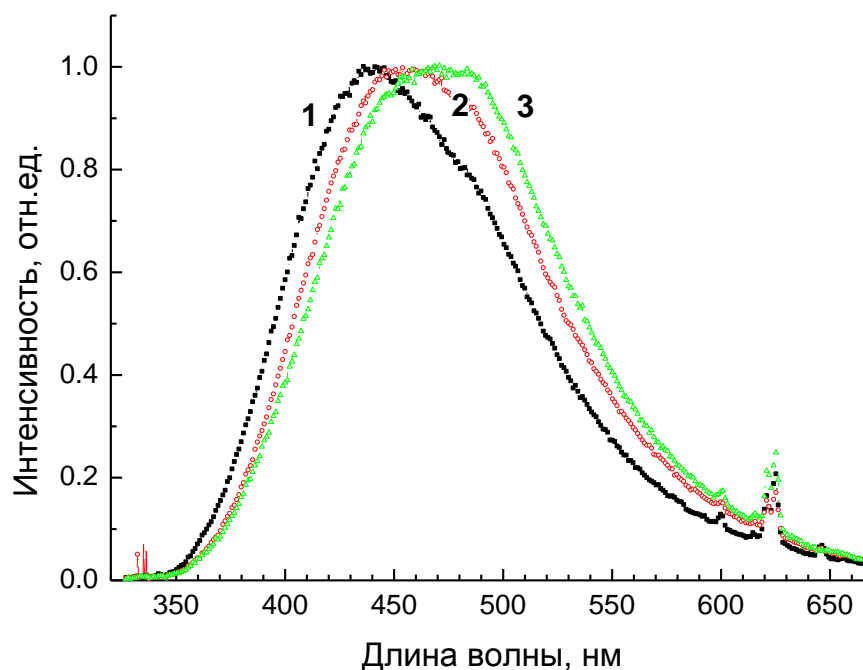


Рисунок 5.4. Спектры люминесценции неактивированных $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{VO}_4$ для $x = 0$ (1), $x = 0.5$ (2) и $x = 1$ (3) при возбуждении рентгеновским излучением, $T=300$ К.

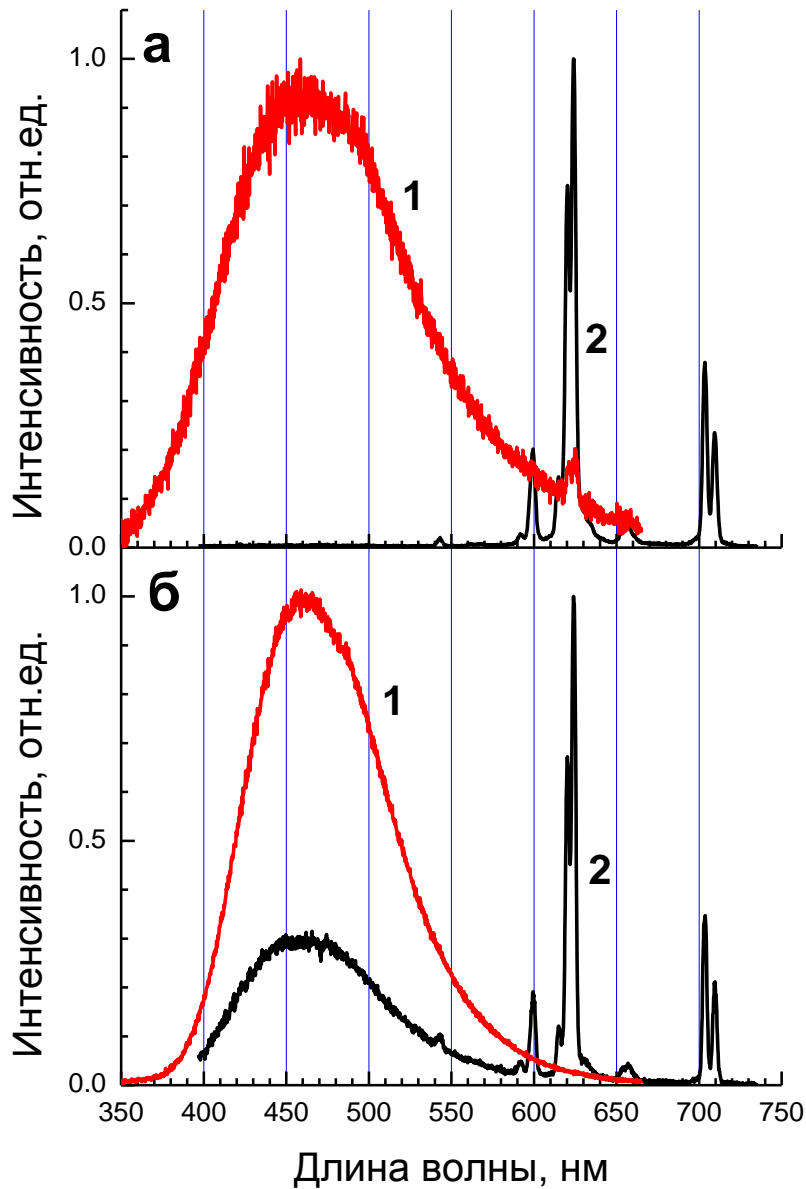


Рисунок 5.5. Спектры люминесценции неактивированных кристаллофосфоров $\text{Lu}_{0.5}\text{Y}_{0.5}\text{VO}_4$ (1) и $\text{Lu}_{0.5}\text{Y}_{0.5}\text{VO}_4:\text{Eu}^{3+}$ (2) при возбуждении рентгеновским излучением при $T=300$ (а) и 85 K (б).

Интенсивность рентгенолюминесценции VO_4^{3-} комплексов беспримесных ванадатов постепенно растет при увеличении значения x и достигает максимума при $x = 0.7$. Интенсивность рентгенолюминесценции ионов Eu^{3+} также возрастает после проведения дополнительных отжигов, аналогично серии беспримесных кристаллов (рисунок 5.7). После проведения цикла из трех отжигов в серии наблюдается увеличение интенсивности для промежуточных значений x ; максимальные значения для образцов с $x = 0.3$ и $x = 0.7$.

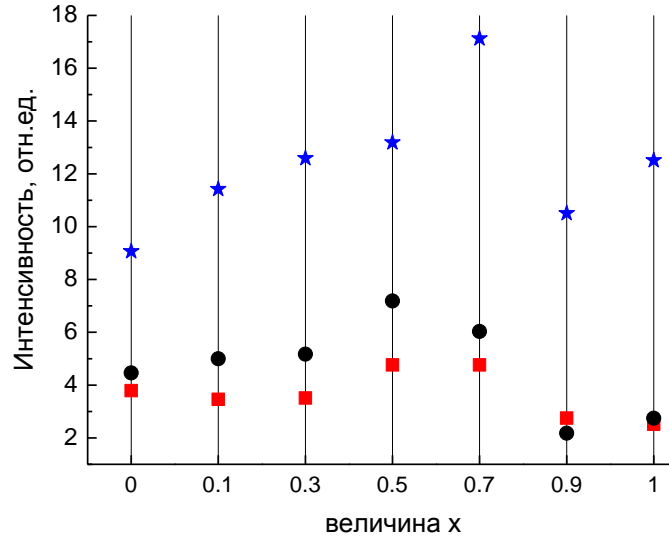


Рисунок 5.6. Зависимость относительной интенсивности рентгенолюминесценции от величины x в неактивированных $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{VO}_4$ после отжига при $1000\text{ }^\circ\text{C}$ (квадраты), при $1000\text{ }^\circ\text{C}$, $1000\text{ }^\circ\text{C}$ (кружки) и при $1000\text{ }^\circ\text{C}$, $1000\text{ }^\circ\text{C}$, $1200\text{ }^\circ\text{C}$ (звездочки), $T = 300\text{ K}$. Интенсивность в каждой точке была получена путем интегрирования спектров люминесценции в области $350 - 730\text{ nm}$.

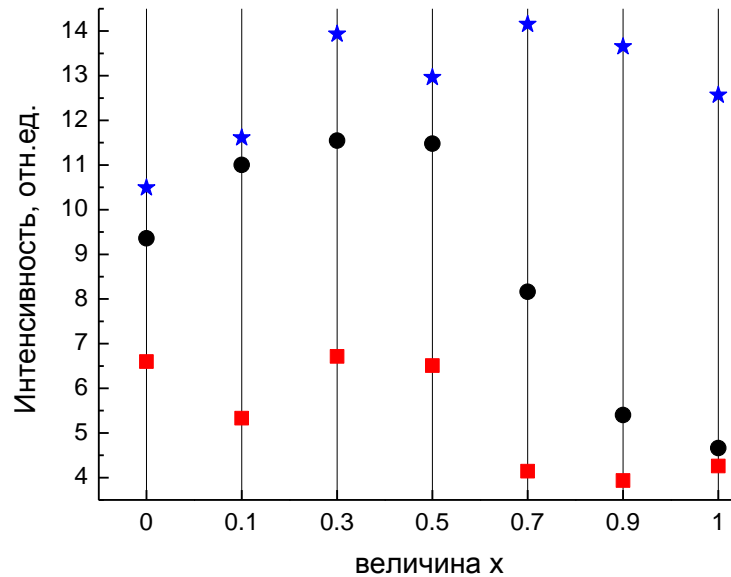


Рисунок 5.7. Зависимость относительной интенсивности рентгенолюминесценции от величины x для $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{VO}_4:\text{Eu}^{3+}$ после отжига при $1000\text{ }^\circ\text{C}$ (квадраты), при $1000\text{ }^\circ\text{C}$, $1000\text{ }^\circ\text{C}$ (кружки), и при $1000\text{ }^\circ\text{C}$, $1000\text{ }^\circ\text{C}$, $1200\text{ }^\circ\text{C}$ (звездочки), $T = 300\text{ K}$. Интенсивность в каждой точке получена путем интегрирования спектров люминесценции в области $500 - 750\text{ nm}$.

5.3.2 Температурные зависимости интенсивности люминесценции ванадатов

Исследование температурной зависимости люминесценции как при рентгеновском возбуждении, так и фотовозбуждении беспримесных кристаллов $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{VO}_4$ показало, что при 300 К собственное свечение частично потушено (рисунок 5.8). Действительно, температурное тушение люминесценции начинается при 100 К и к 300 К ее интенсивность уменьшается приблизительно в 5 раз. Вставка рисунка 5.8 (а) показывает зависимость температуры тушения от величины x . Температура тушения соответствует уменьшению интенсивности люминесценции в два раза. Отметим, что люминесценция смешанных кристаллофосфоров менее потушена по сравнению с составляющими их кристаллами как при возбуждении рентгеновским излучением, так и при фотовозбуждении. Наибольшей температурной стабильностью люминесценции обладает образец с $x = 0.7$. При этом зависимость температуры тушения от величины x подобна зависимости интенсивности люминесценции, представленной на рисунке 5.6. Можно сделать вывод, что основным фактором, определяющим зависимость интенсивности люминесценции в серии неактивированных кристаллов является температурная стабильность собственной люминесценции.

Температурные зависимости интенсивности собственного свечения, а также примесного свечения европия для серии $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{VO}_4:\text{Eu}^{3+}$ представлены на рисунке 5.9. Данные зависимости являются антибатными, что указывает на конкурентный процесс в излучательной релаксации между центрами свечения АЛЭ и Eu^{3+} . При низких температурах локализация энергии возбуждения на VO_4^{3-} группе более вероятна, что приводит к уменьшению вероятности передачи энергии на ионы европия. Это может быть связано с автолокализацией одного из носителей на VO_4^{3-} группе, что препятствует переносу энергии на ионы примеси. С повышением температуры происходит усиление колебаний кристаллической решетки, что способствует освобождению автолокализованных носителей заряда, возможности их миграции на большие расстояния и увеличивает вероятность захвата их активатором. Такой процесс обычно сопровождается появлением пиков термостимулированной люминесценции и, как будет показано ниже в пункте 5.4, для исследованной серии в области температур 100-200 К наблюдается ряд пиков ТСЛ.

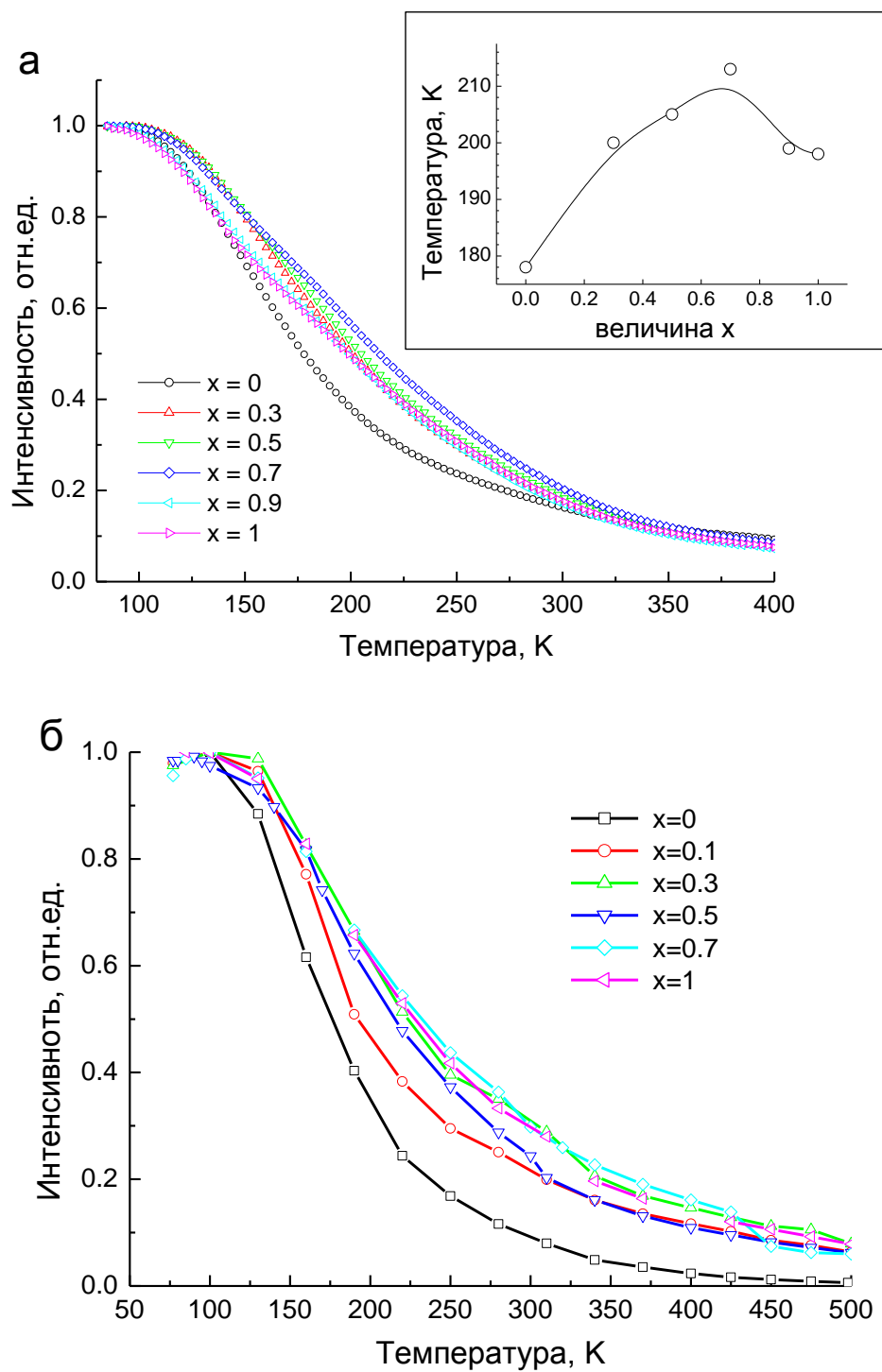


Рисунок 5.8. Температурная зависимость интенсивности рентгенолюминесценции (а) и фотолюминесценции (б), $\lambda_{\text{возб}} = 300$ нм) неактивированных смешанных кристаллофосфоров $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{VO}_4$. На вставке: зависимость температуры тушения люминесценции от x .

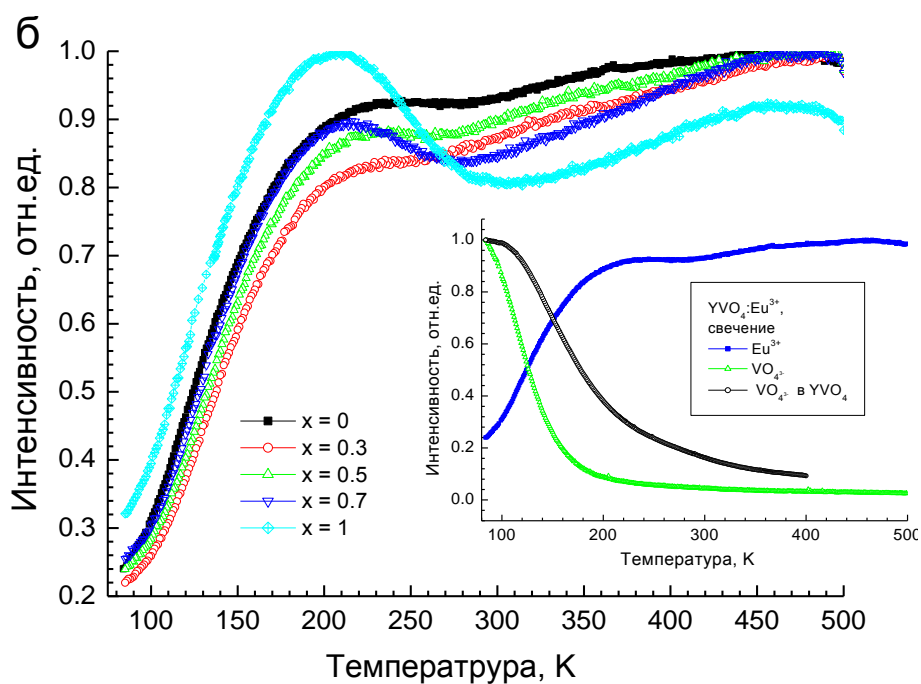
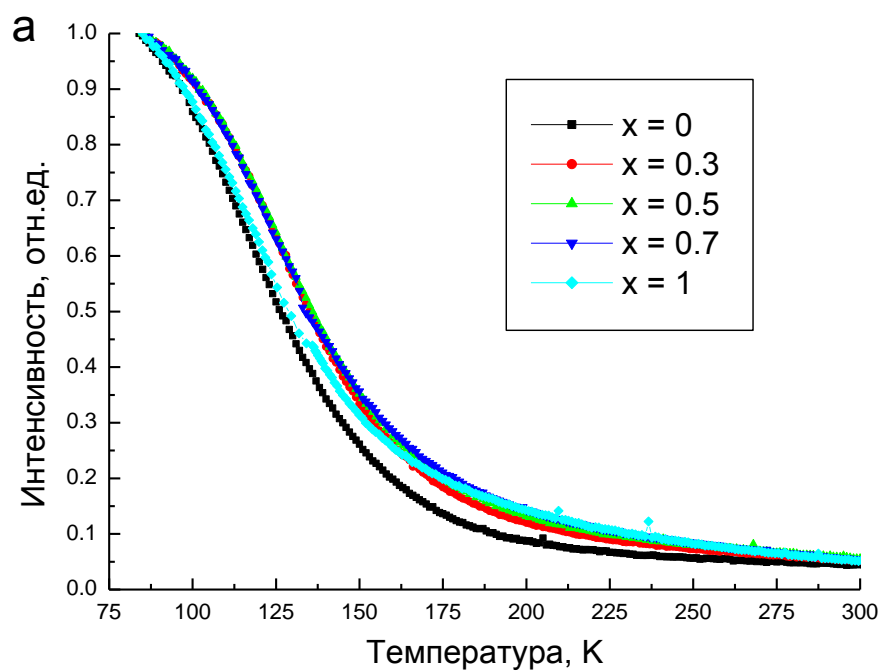


Рисунок 5.9. Температурные зависимости интенсивности собственного (VO_4^{3-} комплекса) (а) и Eu^{3+} свечения (б) в смешанных кристаллофосфорах $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{VO}_4:\text{Eu}^{3+}$ при возбуждении рентгеновским излучением. На вставке: температурные зависимости интенсивности собственного и Eu^{3+} свечения в $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$, а также собственного свечения в YVO_4 .

Как показано на рисунке 5.7, при комнатной температуре увеличение интенсивности люминесценции наблюдается для промежуточных значений x с наибольшей интенсивностью для образцов при $x = 0.3$ и $x = 0.7$. В отличие от свечения АЛЭ в неактивированных ванадатах температурное тушение не влияет на интенсивность свечения европия (рисунок 5.9). Волнообразный характер поведения температурной зависимости при рентгеновском возбуждении может быть связан с процессами перзахвата носителей заряда из ловушек другими близлежащими ловушками.

Отметим, что в отличие от беспримесных кристаллов, собственное свечение в активированных кристаллах полностью потушено при комнатной температуре, что объясняется эффективным переносом энергии на люминесцентные центры Eu^{3+} [161-162] (рисунок 5.9, вставка).

5.3.3 Спектры возбуждения люминесценции ванадатов

Спектры возбуждения неактивированных ванадатов представлены на рисунке 5.10. Люминесценция возбуждается от области края ФП, что характерно для собственной люминесценции. По порогу в спектре возбуждения собственной люминесценции можно оценить величину $\mathcal{Z}\mathcal{Z}$ кристалла как 3.5-3.6 эВ. Полученное значение хорошо согласуется с величиной $\mathcal{Z}\mathcal{Z}$, приведенной в работах [22, 163-164]. Также отметим, что для смешанных кристаллофосфоров отсутствует заметное смещение края ФП с изменением значения x , что указывает на незначительные изменения ширины $\mathcal{Z}\mathcal{Z}$ в серии, если они вообще есть.

Спектры возбуждения люминесценции $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{VO}_4$ были нормированы по интенсивности первого пика возбуждения при 325 нм, который, предположительно, связан с прямым созданием экситонов в кристаллах. В коротковолновой области люминесценция возбуждается в результате создания разделенных электрон-дырочных пар, которые затем могут связываться в экситон и автолокализовываться на VO_4^{3-} комплексах с последующим излучением кванта люминесценции. Интенсивность в спектрах возбуждения в области короче 315 нм зависит от значения x . Действительно, интенсивность в этой области выше для кристаллов с промежуточными значениями x и максимальна для $x = 0.3, 0.7$, а также 0.5. Такое поведение свидетельствует, что вероятность создания экситонов из разделенных электрон-дырочных пар выше для смешанных кристаллофосфоров. По-видимому, наблюдаемый эффект связан с ограничением расстояния разлета электронов и дырок.

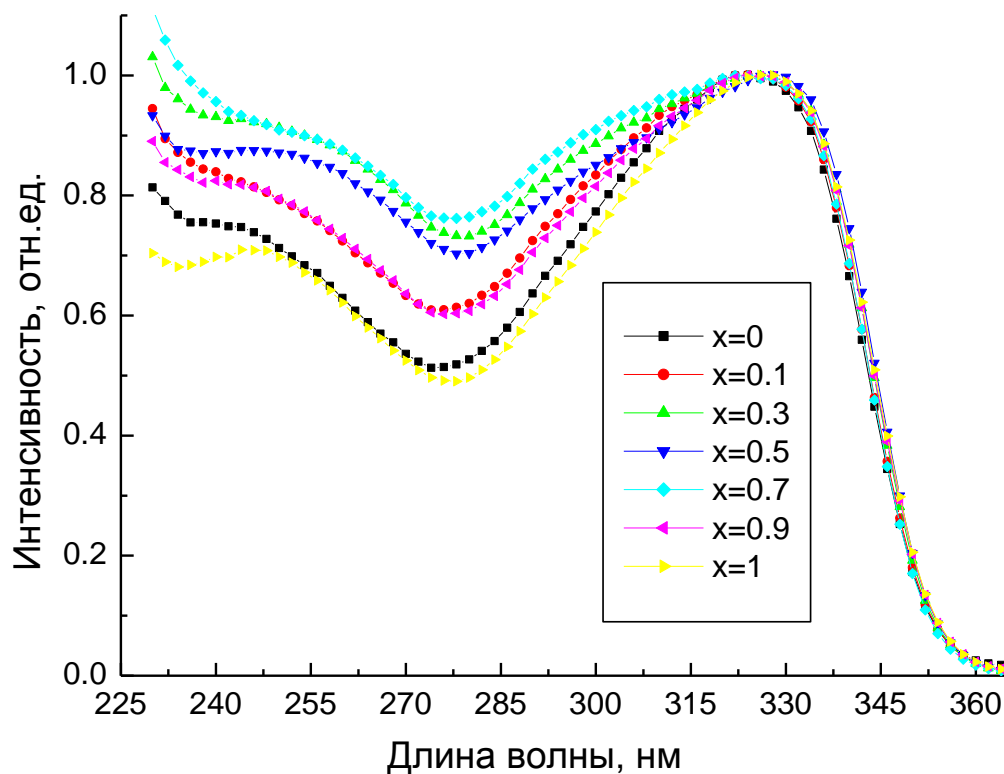


Рисунок 5.10. Спектры возбуждения фотолюминесценции неактивированных смешанных кристаллофосфоров $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{VO}_4$, $\lambda_{\text{люм}}=470$ нм, $T=300$ К.

Несколько объяснений данного эффекта были предложены в работах [16, 17] и основывались на предположении уменьшения средней длины термализации между носителями заряда в смешанных кристаллах. В соответствии с [16] замещение катионов вызывает создание областей с преимущественным содержанием одного из катионов (кластеров). Размер этих пространственных неоднородностей кристаллической структуры сравним с длиной термализации носителей заряда. Следовательно, неоднородности не регистрируются как дополнительные кристаллические фазы методом рентгенофазового анализа из-за их малого размера, но ограничивают диффузию термализованных электронов и дырок и предотвращают их миграцию на большие расстояние друг от друга (см. пункт 1.2).

На рисунке 5.11 представлены спектры возбуждения фотолюминесценции $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{VO}_4:\text{Eu}^{3+}$. Узкие полосы в области 395 и 377 нм связаны с внутрицентровым возбуждением ионов Eu^{3+} . Далее при $\lambda_{\text{возб}} \sim 340\text{-}350$ нм, аналогично беспримесным кристаллам, наблюдается резкий рост интенсивности в спектре возбуждения люминесценции, характерный для области края фундаментального поглощения. Также,

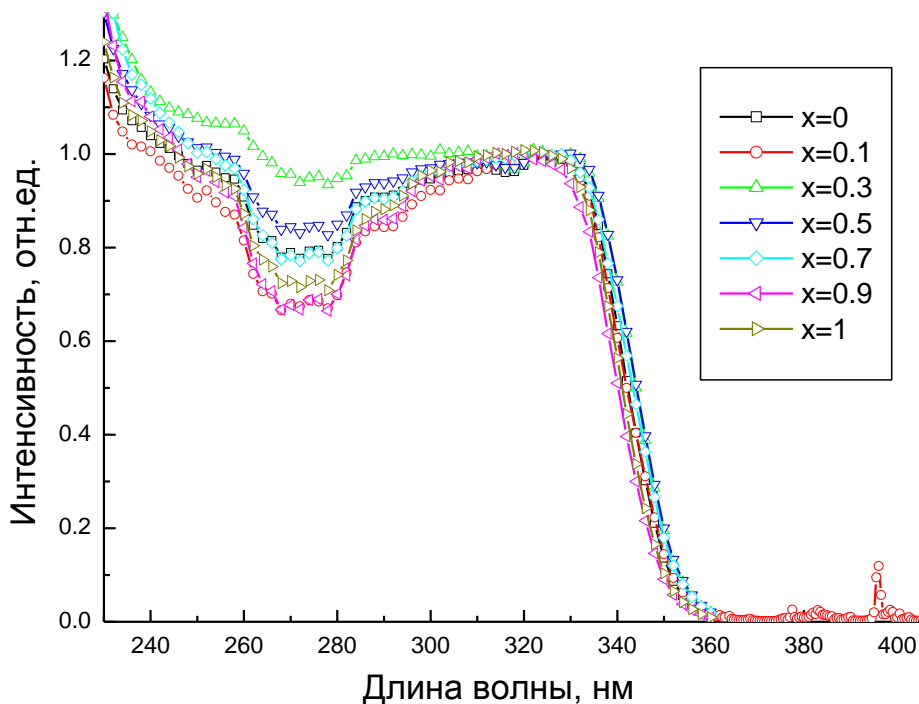


Рисунок 5.11. Спектры возбуждения фотолюминесценции смешанных кристаллофосфоров $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{VO}_4:\text{Eu}^{3+}$, $\lambda_{\text{люм}}=615$ нм, $T=300$ К.

как и в беспримесных кристаллах, при нормировке спектров по пику при 325 нм, интенсивность в коротковолновой области спектров зависит от x . Максимальные значения в области создания разделенных электрон дырочных пар демонстрируют спектры смешанных кристаллофосфоров с $x = 0.3, 0.5$ и 0.7 , что соответствует повышенной интенсивности люминесценции этих образцов при рентгеновском возбуждении (рисунок 5.7).

Увеличение интенсивности свечения в смешанных кристаллах крайне важно для их применения в сцинтилляторах и люминофорах, поскольку это позволяет улучшить качество детектора. Согласно [16] сцинтилляция является трехступенчатым процессом с общей эффективностью η , которая определяется эффективностью следующих процессов: преобразования возбуждающих фотонов в электрон-дырочные пары β , переноса энергии возбуждения от матрицы к центрам излучения S и квантовой эффективностью центра излучения Q . Последний параметр показывает соотношение между возбужденными центрами и реально излученным светом. Эта зависимость может быть выражена следующим уравнением:

$$\eta = \beta \cdot S \cdot Q \quad (5.4)$$

Увеличение эффективности переноса энергии от матрицы к ионам европия в зависимости интенсивности люминесценции в смешанных кристаллофосфорах, активированных европием, связано с изменением параметра S . Изменение параметра S может быть оценено из поведения спектров возбуждения в области создания разделенных электрон-дырочных пар. По-видимому, наблюдаемое изменение возникает вследствие кластеризации смешанных кристаллофосфоров или в результате флуктуаций дисперсионных кривых на дне ЗП и потолке ВЗ (см. пункт 1.2).

В свою очередь, зависимость интенсивности рентгенолюминесценции неактивированных кристаллофосфоров от значения x при $T = 300$ К скорее определяется разной степенью температурного тушения свечения АЛЭ, то есть изменением параметра Q . Согласно анализу спектров возбуждения неактивированных смешанных ванадатов, также возможно увеличение вероятности создания экситонов из разделенных электрон-дырочных пар. Однако данный эффект не является определяющим в формировании зависимости интенсивности свечения от x , хотя и вносит в нее определенный вклад.

5.4 Термостимулированная люминесценция иттрий-лютециевых ванадатов

Исследование влияния замещения катиона на дефекты структуры в смешанных ванадатах было проведено с использованием метода ТСЛ. Зарегистрированные кривые представлены на рисунках 5.12 и 5.13. Для беспримесных $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{VO}_4$ все кривые ТСЛ представляют собой сложную структуру перекрывающихся пиков в температурной области 80-230 К. Можно выделить выраженные пики ТСЛ с максимумами при 110 К и 160 К, а также плечо при 180 К, которые присутствуют во всей серии смешанных кристаллофосфоров. С увеличением значения x происходит изменение формы кривой, вызванное перераспределением интенсивности пиков ТСЛ. Стоит отметить, что сдвиг пиков ТСЛ при увеличении концентрации Lu не наблюдается.

Для $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{VO}_4:\text{Eu}^{3+}$ структура кривых ТСЛ практически не отличается от таковой для беспримесных кристаллов. Основным отличием является появление дополнительного пика ТСЛ с максимумом в области 245 К. Люминесценция в пиках ТСЛ состояла, как и в случае стационарной люминесценции, из свечения VO_4^{3-} комплекса и Eu^{3+} . Кривые ТСЛ, измеренные для обоих типов свечения, представлены на рисунке 5.13 (а) и (б). Как и в случае неактивированных ванадатов, кривые ТСЛ формируются из нескольких перекрывающихся пиков. Структура пиков ТСЛ в области 80-230 К достаточно похожа для $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{VO}_4$ и $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{VO}_4:\text{Eu}^{3+}$, однако происходит перераспределение их интенсивности. Для активированных ванадатов зарегистрированы

дополнительные пики в более высокотемпературной области. Так, для кривых ТСЛ свечения VO_4^{3-} комплекса наблюдался низкоинтенсивный широкий пик при 245 К, интенсивность которого увеличивалась для смешанных систем и максимальна при $x=0.5$. В случае свечения Eu^{3+} наблюдался аналогичный пик ТСЛ, а также плато в области от 200 до 230 К, соединяющее группы пиков 80-230 К и 240 К.

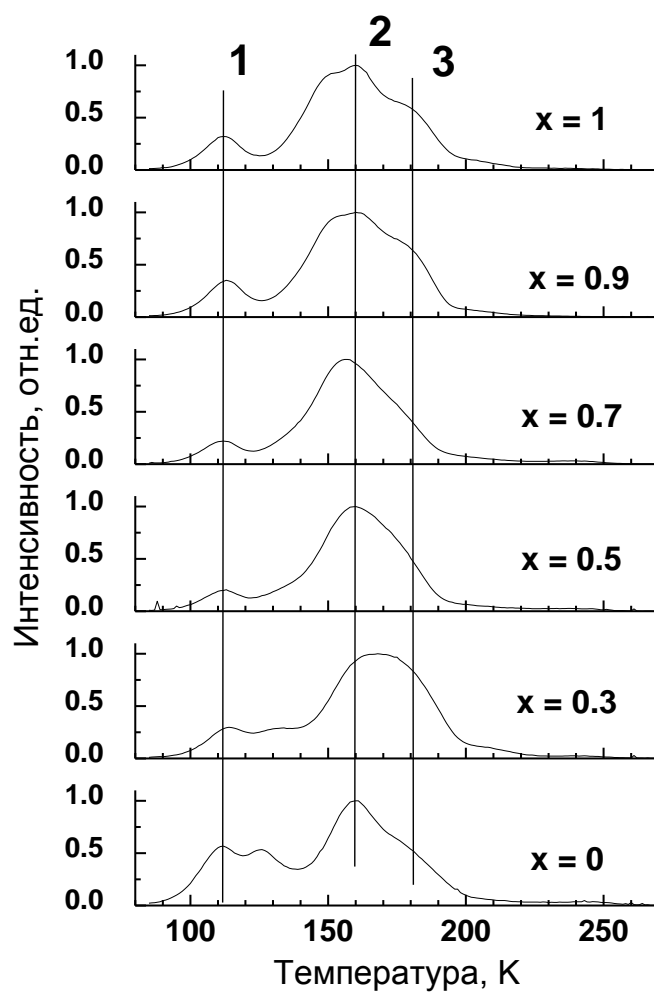


Рисунок 5.12. Кривые ТСЛ для неактивированных смешанных кристаллофосфоров $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{VO}_4$.

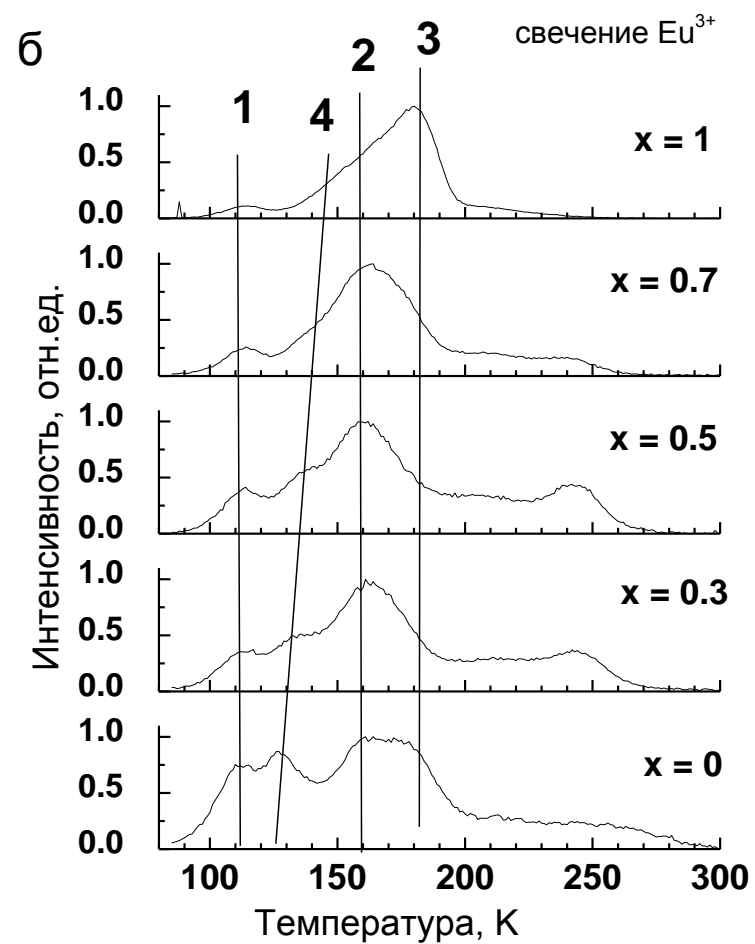
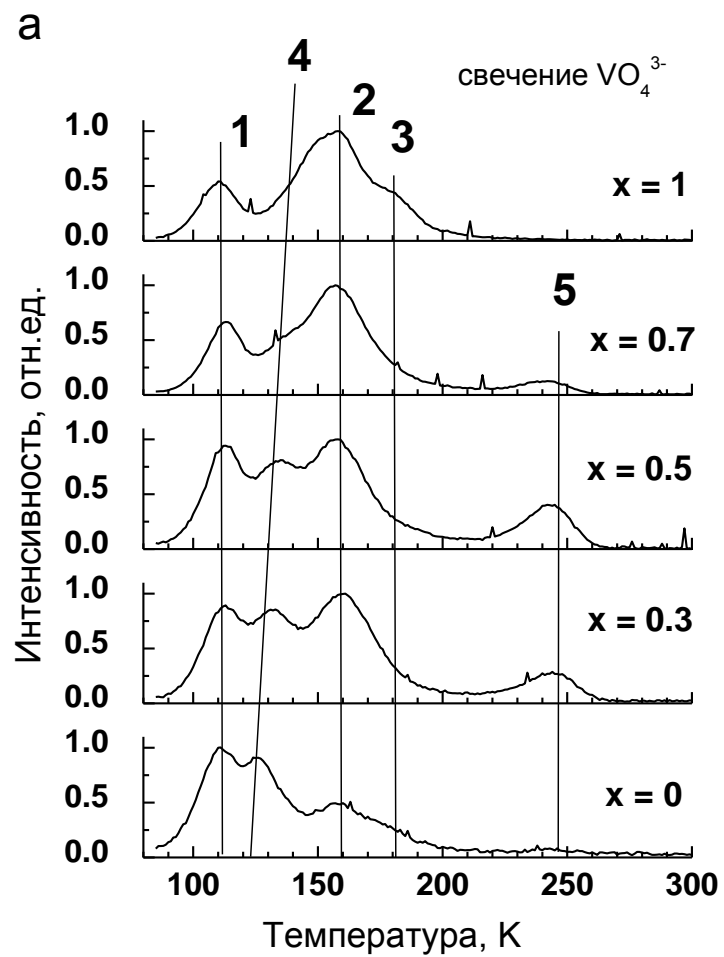


Рисунок 5.13. Кривые ТСЛ, измеренные в полосе свечения VO_4^{3-} комплекса (а) и примесного свечения Eu^{3+} (б) в смешанных кристаллофосфорах $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{VO}_4:\text{Eu}^{3+}$.

Смещение положения пиков ТСЛ позволяет обнаружить даже незначительные изменения энергии активации присутствующих в кристаллах ловушек (сотые доли эВ). Изменения глубины ловушек, как правило, связано со сдвигом положения дна ЗП или потолка ВЗ, как это было показано в пункте 4.8 при исследовании модификации зонной структуры фосфатов.

Интересно отметить, что в случае смешанных ванадатов как беспримесных, так и активированных Eu^{3+} , не наблюдается видимого смещения пиков ТСЛ, как происходило для фосфатов. Данный результат указывает на отсутствие модификации запрещенной зоны за счет отсутствия сдвига дна ЗП или потолка ВЗ и согласуется с полученными данными при анализе спектров возбуждения. Действительно, положение порога в спектрах возбуждения люминесценции $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{VO}_4$ в области 340-350 нм, соответствующее краю области ФП, не показывает заметной зависимости от x . Это коррелирует с литературными данными [22], где значения E_g для LuVO_4 и YVO_4 совпадают и составляют ~ 3.7 эВ.

Отсутствие изменений положения дна ЗП и потолка ВЗ в смешанных кристаллофосфорах $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{VO}_4$ может быть связано с тем, что потолок ВЗ в основном формируется 2р состояниями O, а дно ЗП состоит в основном из 3d V. Изменение относительной концентрации замещаемых катионов Lu/Y приводит только к модификации плотности состояний более глубоких уровней электронной структуры, которые не оказывают влияния на формирование величины ЗЗ [22].

Отметим, что предположение об отсутствии изменений зонной структуры вблизи области края фундаментального поглощения противоречит результатам рамановской спектроскопии, а также зависимости положения полосы собственной люминесценции от x . Исследование рамановских спектров показало увеличение частоты внутренних колебательных мод, соответствующих колебаниям комплексов VO_4 , с увеличением x (рисунок 5.3). Полоса собственной люминесценции, которая связана с излучательными переходами на VO_4^{3-} комплексах, также смещается с изменением x (рисунок 5.4). В обоих случаях наблюдается постепенное смещение полос, что свидетельствует об изменении величины кристаллического поля и его влиянии на комплексы VO_4^{3-} . Поскольку дно ЗП и потолок ВЗ формируются электронными состояниями VO_4^{3-} комплекса, следовательно, изменения состояний этого комплекса должны непосредственно влиять на положение энергетических зон.

Возможным объяснением такого противоречия является то, что все основные пики, наблюдаемые в кривых ТСЛ, соответствуют освобождению из ловушек носителей

заряда одного типа (электронного или дырочного). Исключением является пик ТСЛ при 120-130 К, который явно наблюдается только для низких относительных концентраций лютеция. Этот пик смещается в высокотемпературную область при увеличении x . Таким образом, пик при 120-130 К может соответствовать освобождению носителей иного типа, чем все остальные пики, наблюдаемые в ТСЛ, и свидетельствовать о смещении потолка ВЗ или дна ЗП. Согласно работы [112] ионы европия в ванадатах не являются стабильным центром захвата электронов и поэтому, в отличие от фосфатов, пики ТСЛ, наблюдаемые для активированных кристаллов, не могут однозначно соотноситься освобождению дырочных ловушек.

Выводы к главе 5

1. Синтезированы смешанные кристаллофосфоры ванадатов $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{VO}_4$ как беспримесные, так и активированные 1 мол% Eu^{3+} . Формирование смешанных кристаллофосфоров подтверждено линейным уменьшением параметров кристаллической решетки a и c , а также линейным сдвигом частоты рамановских мод при увеличении значения x . Исследование морфологии полученных образцов показало, что размер частиц составляет $10^{-7} - 10^{-6}$ м, при этом частицы сильно агломерированы. Показано, что кристалличность образцов зависит от процедуры отжига, которая была оптимизирована для получения наилучшей кристалличности и максимальной интенсивности свечения.
2. Показано увеличение относительной интенсивности свечения в смешанных ванадатах, как для люминесценции АЛЭ в беспримесных кристаллах, так и для активаторной люминесценции в кристаллах, активированных Eu^{3+} . Наибольшая интенсивность свечения для $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{VO}_4$ наблюдалась при $x = 0.7$, тогда как для $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{VO}_4:\text{Eu}^{3+}$ при $x = 0.3$ и $x = 0.7$. Установлено, что температурное тушение люминесценции в беспримесных $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{VO}_4$ зависит от x и лучшей температурной стабильностью люминесценции обладают кристаллы с промежуточными значениями x . Таким образом, именно температурная стабильность люминесценции определяет зависимость интенсивности люминесценции. Максимальная интенсивность люминесценции $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{VO}_4$ для $x = 0.7$ при 300 К связана с более высокой температурой тушения люминесценции по сравнению с другими смешанными кристаллами серии.

3. На основе анализа спектров возбуждения люминесценции показано, что в смешанных ванадатах, как в беспримесных, так и в активированных Eu^{3+} , происходит увеличение эффективности переноса энергии на центры свечения. Эффект связан с уменьшением расстояния между термализованными носителями заряда в смешанных кристаллофосфорах. Однако, если в случае беспримесных ванадатов этот эффект играет второстепенную роль, то для кристаллов, активированных Eu^{3+} , он является определяющим в зависимости интенсивности люминесценции от значения x .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных исследований люминесцентных свойств смешанных кристаллофосфоров $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{VO}_3$, $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{PO}_4$ и $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{VO}_4$, как беспримесных, так и активированных ионами Ce^{3+} или Eu^{3+} , сделаны следующие выводы:

1. Показано, что смешанные фосфаты и ванадаты являются однородными, однофазными, хорошо структурированными соединениями с тетрагональной пространственной группой $I41/amdZ$, структурный тип ксенотима. Смешанные бораты кристаллизуются в структурном типе ватерита, однако для них было обнаружено появление дополнительной кальцитовой фазы, начиная с $x = 0.5$ для $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{VO}_3:\text{Ce}^{3+}$ и с $x = 0.75$ для $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{VO}_3:\text{Eu}^{3+}$. Содержание кальцитовой фазы при этом составляет не более 5%. Установлено постепенное изменение постоянных кристаллической решетки боратов, фосфатов и ванадатов, которые линейно уменьшаются с увеличением значения x .
2. Проведено исследование люминесцентных свойств смешанных кристаллофосфоров $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{VO}_3$, $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{VO}_3:\text{Ce}^{3+}$ и $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{VO}_3:\text{Eu}^{3+}$. Показано, что УФ – люминесценция беспримесных боратов в области 260 нм связана со свечением АЛЭ, тогда как полосы в длинноволновой области при 290, 350 и 450 нм связаны с центрами свечения, сформированными с участием дефектов кристаллической структуры. Ширина запрещенной зоны смешанных кристаллофосфоров боратов составляет 7.5 – 7.8 эВ.
3. Обнаружено, что в смешанных кристаллофосфорах $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{VO}_3:\text{Ce}^{3+}$ интенсивность 5d-4f люминесценции ионов Ce^{3+} (дублет при 380 и 420 нм) уменьшается с увеличением x при возбуждении в области фундаментального поглощения. Эффект объяснен уменьшением ширины запрещенной зоны за счет сдвига дна зоны проводимости в сторону меньших энергий, что увеличивает вероятность термической ионизации 5d состояний Ce^{3+} .
4. Обнаружено увеличение интенсивности 4f-4f люминесценции ионов Eu^{3+} при межзонном возбуждении для серии $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{VO}_3:\text{Eu}^{3+}$ при промежуточных значениях x . Показано, что ограничение длины разлета электронов и дырок является одной из причин данного эффекта. Установлено, что наличие кальцитовой фазы в $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{VO}_3:\text{Eu}^{3+}$ при $x \geq 0.75$ негативно влияет на эффективность передачи энергии ионам Eu^{3+} в области до края фундаментального поглощения.
5. Исследование люминесцентных свойств смешанных кристаллофосфоров $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{PO}_4$ показало, что наблюдаемые полосы при 365, 415 и 445 нм связаны с центрами свечения,

сформированными на дефектах кристаллической структуры, тогда как собственная люминесценция не наблюдается вплоть до 5 К. Анализ спектров возбуждения люминесценции показал увеличение ширины запрещенной зоны смешанных фосфатов от 8.6-8.7 до 8.8-8.9 эВ с увеличением x от 0 до 1.

6. Изучена зависимость интенсивности 4f-4f люминесценции Eu^{3+} в смешанных кристаллофосфорах $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{PO}_4:\text{Eu}^{3+}$ от значения x . Смешанные кристаллофосфоры с $x = 0.1$ и $x = 0.7$ обладают наиболее интенсивной люминесценцией при $T = 300$ К. Показано, что на интенсивность люминесценции определяющее влияние оказывают процессы конкуренции между центрами свечения Eu^{3+} и глубокими ловушками.
7. Исследовано влияние значения x на зонную структуру смешанных кристаллофосфоров фосфатов. Методом ТСЛ исследовано изменение параметров электронных и дырочных ловушек с изменением x в $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{PO}_4$, активированном Ce^{3+} или Eu^{3+} . Показано, что ширина запрещенной зоны растет с увеличением x за счет смещения электронных состояний дна зоны проводимости.
8. Твердотельным методом синтезированы смешанные кристаллофосфоры ванадатов $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{VO}_4$, как беспримесные, так и активированные 1 мол% Eu^{3+} . Формирование смешанных кристаллофосфоров подтверждено линейным уменьшением параметров кристаллической решетки a и c , а также линейным сдвигом частот рамановских мод при увеличении значения x .
9. Полоса люминесценции при 440-475 нм неактивированных ванадатов $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{VO}_4$ идентифицирована как свечение АЛЭ. Показано, что ширина запрещенной зоны ванадатов, составляющая 3.5-3.6 эВ, слабо зависит от значения x , что свидетельствует о том, что потолок валентной зоны и дно зоны проводимости формируются состояниями оксианиона.
10. Показана нелинейная зависимость интенсивности люминесценции АЛЭ в смешанных кристаллофосфорах $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{VO}_4$ при 300 К с максимумом при $x = 0.7$. Установлено, что люминесценция частично потушена при 300 К, причем температура тушения зависит от x . Температурная стабильность люминесценции определяет зависимость интенсивности люминесценции от состава, а максимальная интенсивность люминесценции неактивированного кристалла с $x = 0.7$ связана с более высокой температурой тушения люминесценции для данного образца.
11. Наибольшая интенсивность свечения в $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{VO}_4:\text{Eu}^{3+}$ наблюдалась при $x = 0.3$ и $x = 0.7$ при 300 К. На основе анализа спектров возбуждения люминесценции показано, что в $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{VO}_4:\text{Eu}^{3+}$ происходит увеличение эффективности переноса энергии на центры

свечения для промежуточных значений x . Эффект объяснен уменьшением расстояния между термализованными носителями заряда в смешанных кристаллофосфорах.

Апробация работы

Содержание диссертации полностью отражено в 16 научных публикациях, из которых 3 – статьи в реферируемых российских и зарубежных журналах и 13 – тезисы докладов на российских и международных конференциях.

Основные результаты диссертации опубликованы в следующих работах:

Статьи в рецензируемых журналах:

1. Д.А. Спасский, **В.С. Левушкина**, В.В. Михайлин, Б.И. Заднепровский, М.С. Третьякова. Люминесценция боратов с катионами иттрия и лютеция // Физика твердого тела. – 2013 – Т. 55, №1 – 134-142.
2. **В.С. Левушкина**, В.В. Михайлин, Д.А. Спасский, Б.И. Заднепровский, М.С. Третьякова. Люминесцентные свойства твердых растворов боратов, легированных редкоземельными ионами // Физика твердого тела. – 2014 – Т. 56, №1 – 2176-2186.
3. **V.S. Levushkina**, D.A. Spassky, E.M. Aleksanyan, M.G. Brik, M.S. Tretyakova, B.I. Zadneprovski, A.N. Belsky. Bandgap engineering of the $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{PO}_4$ mixed crystals // Journal of Luminescence. – 2016 – V. 171. – 33-39.

Тезисы докладов на международных конференциях, где были представлены наиболее значимые результаты работы:

1. **В.С. Левушкина**, Д.А. Спасский, М.С. Третьякова, Б.И. Заднепровский. Исследование процессов, оказывающих влияние на эффективность переноса энергии на люминесцентные свойства в твердых растворах боратов $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{BO}_3$ // Тезисы международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2011». – МГУ, Москва. – 2011. – С. 23-25.
2. D.A. Spassky, **V.S. Levushkina**, V.V. Mikhailin, M.S. Tretyakova, B.I. Zadneprovski. Energy transfer in $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{BO}_3:\text{RE}^{3+}$ (RE = Eu, Ce) solid solutions // Abstracts of the Satellite workshop of the Int. Conf. “Functional Materials” (ICFM’2011) – Simferopol, DIP, Ukraine. – 2011. – P.415.
3. **В.С. Левушкина**, Д.А. Спасский, В.В. Михайлин, М.С. Третьякова, Б.И. Заднепровский. Проявление эффекта кластеризации в твердых растворах боратов

- $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{BO}_3:\text{Eu}^{3+}$ // Тезисы международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-20012». – Москва: МГУ. – 2012. – С. 184.
4. **В.С. Левушкина**, Д.А. Спасский, М.С. Третьякова, Б.И. Заднепровский. Люминесцентные свойства твердых растворов $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{BO}_3:\text{RE}^{3+}$ (RE = Eu, Ce) // Сборник тезисов Национальной молодежной конференции "Инновационные аспекты фундаментальных исследований по актуальным проблемам физики", Москва. –2011. – С.57.
 5. **В.С. Левушкина**, Д.А. Спасский, В.В. Михайлин, М.С. Третьякова, Б.И. Заднепровский. Люминесцентные свойства $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{BO}_3:\text{Eu}^{3+}$ // Сборник тезисов конференции «Ломоносовские чтения». – Москва. – 2011. – С. 21-23.
 6. **V.S. Levushkina**, D.A. Spassky, V.V. Mikhailin, M.S. Tretyakova, B.I. Zadneprovski, Influence of clustering on the luminescent properties of solid solutions of borates $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{BO}_3:\text{Eu}^{3+}$ // Abstracts book of the Third International Conference "Engineering for Scintillation Materials and Radiation Technology". – Dubna. – 2012. – P. 34-35.
 7. **V.S. Levushkina**, D.A. Spassky, M.S. Tretyakova, B.I. Zadneprovski. Luminescent properties of solid solutions of borates $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{BO}_3:\text{RE}^{3+}$ (RE = Eu, Ce) // Abstracts book of the Third International Conference "Engineering for Scintillation Materials and Radiation Technology". – Dubna. – 2012. – P.23-24.
 8. **V.S. Levushkina**, D.A. Spassky, V.V. Mikhailin, M.S. Tretyakova, B.I. Zadneprovski., I.A. Kamenskikh. Luminescent Properties and Energy Transfer in $\text{Y}_x\text{Lu}_{1-x}\text{PO}_4:\text{Re}^{3+}$ (Re = Eu, Ce) Solid Solutions // Abstracts book of International Conference «Functional Materials and Nanotechnologies». – Tartu. –2013. – PO-87.
 9. D. Spassky, S.Omelkov, H. Mägi, V. **Levushkina**, V. Mikhailin, N. Krutyak, I. Tupitsyna, A. Dubovik, A. Yakubovskaya, A. Belsky, M. Tretyakova, B. Zadneprovski. The modification of energy transfer in the solid solutions of tungstates and RE-doped borates // Abstracts book of the International conference on Advanced Scintillation Materials (ASM2013). – Kharkov. – 2013. – P.24.
 10. **V.S. Levushkina**, D.A. Spassky, E.M. Aleksanyan, M.G. Brik, M.S. Tretyakova, B.I. Zadneprovski, Thermostimulated Luminescence (TSL) and Temperature Studies of the $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{PO}_4:\text{Ce}^{3+}$ Solid Solution // Proceedings of the Joint 12th Russia/CIS/Baltic/Japan Symposium on Ferroelectricity (RCBJSF-12) and 9th annual International Conference Functional Materials and Nanotechnologies (FM&NT). – Riga. – 2014. P.394.

11. **V.S. Levushkina**, D.A. Spassky, M.G. Brik, M.S. Tretyakova, B.I. Zadneprovski. Spectroscopic study of complex oxides solid solutions $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{PO}_4:\text{Ce}^{3+}$ // Abstracts book of the 17th International Conference on Luminescence and Optical Spectroscopy of Condensed Matter (ICL2014). – Wrocław. – 2014. – P.207.
12. **V.S. Levushkina**, D.A. Spassky, A. Madej, E. Zych. Radio- and Photoluminescence of Mixed Vanadates $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{VO}_4:\text{Eu}^{3+}$ // Abstracts book of the 9th International Conference on Luminescent Detectors and Transformers of Ionizing Radiation (LUMDETR 2015). – Tartu. –2015. – P.Tu-P-15.
13. **V.S. Levushkina**, D.A. Spassky, K. Bartosiewicz, M. Nikl, V. Babin, M.G. Brik, A. Madej, E. Zych. A. Band-gap modification in the mixed crystals $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{VO}_4$ // Abstract book of 6th International Conference on Excites States of Transitions Elements (ESTE 2016). – Polanica-Zdroj. – 2016. – P87.

Основные положения и результаты диссертации докладывались на **российских и международных конференциях**:

1. 5^{ая} молодежная конференция «Инновационные аспекты фундаментальных исследований по актуальным проблемам физики», Москва, Россия, 2011;
2. Конференция «Ломоносовские чтения», Москва, Россия, ноябрь 2011 г.;
3. Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов», Москва, Россия, 2011 и 2012 гг.;
4. 3^{ья} Международная конференция «Инженерия сцинтилляционных материалов и радиационные технологии» (ИСМАРТ 2012), Дубна, Россия, 2012 г.;
5. International Conference Functional Materials and Nanotechnologies (FM&NT), Tartu, Estonia, 2013, Riga, Latvia, 2014;
6. International conference on Advanced Scintillation Materials ASM2013, Kharkov, Ukraine, 2013;
7. 17th International Conference on Luminescence and Optical Spectroscopy of Condensed Matter (ICL2014), Wrocław, Poland, 2014;
8. 9th International Conference on Luminescent Detectors and Transformers of Ionizing Radiation (LUMDETR 2015), Tartu, Estonia, 2015;
9. 6th International Conference on Excites States of Transitions Elements (ESTE 2016), Polanica-Zdroj, Poland, 2016.

Список литературы

1. М.Е. Глобус, Б.В. Гринев. Неорганические сцинтилляторы. Новые и традиционные материалы. – Харьков: Акта. – 2000. – С.408.
2. М.В. Коржик. Физика сцинтилляторов на основе кислородных монокристаллов.– Мн.: БГУ.– 2003. – С.263.
3. Phosphor handbook. Ed. under the auspices of the Phosphor Research Society. – Boca Raton: CRC Press. – 1999. – P. 921.
4. P. Lecoq, A. Annenkov, A. Gektin, M. Korzhik, Ch. Pedrini. Inorganic Scintillators for Detector Systems. – Heidelberg, Germany: Springer. – 2006. – P. 251.
5. A. Authier. Early Days of X-ray Crystallography. // International Union of Crystallography. – Oxford University Press. – 2013. – P. 441.
6. M.Fasoli, A.Vedda, M.Nikl, C. Jiang, B.P. Uberuaga, D.A. Andersson, K.J. McClellan, C.R. Stanek. Band-gap engineering for removing shallow traps in rare-earth $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ garnet scintillators using Ga^{3+} doping // Phys. Rev. B. – 2011. – Vol. 84.– 081102.
7. S. K. Yadav, B. P. Uberuaga, M. Nikl, C. Jiang, C. R. Stanek. Band-Gap and Band-Edge Engineering of Multicomponent Garnet Scintillators from First Principles // Phys. Rev. Appl. – 2015. – Vol. 4. – 054012.
8. A.N. Belsky, E. Auffray, P. Lecoq, C. Dujardin, N. Garnier, H. Canibano, C. Pedrini, A.G. Petrosyan. Progress in the development of LuAlO_3 -based scintillators // IEEE Tran. Nucl. Science. – 2001. – Vol. 48. – 1095-1100.
9. Y.O. Sidletskiy, V. Kononets, K. Lebbou, S. Neicheva, O. Voloshina, V. Bondar, V. Baumer, K. Belikov, A. Gektin, B. Grinyov, M.-F. Joubert. Structure and scintillation yield of Ce-doped Al–Ga substituted yttrium garnet // Materials Research Bulletin. – 2012. – Vol. 47. – 3249-3252.
10. O. Sidletskiy A. Belsky, A. Gektin, S. Neicheva, D. Kurtsev, V. Kononets, C. Dujardin, K. Lebbou, O. Zelenskaya, V. Tarasov, K. Belikov, B. Grinyov. Structure-Property Correlations in a Ce-Doped $(\text{Lu,Gd})_2\text{SiO}_5:\text{Ce}$ Scintillator // Gryst. Growth Des. – 2012. – Vol. 12. – 4411 – 4416.
11. Y. Wu, D. Ding, S. Pan, F. Yang, G. Ren. The influence of Sc/Lu ratio on the phase transformation and luminescence of cerium-doped lutetium scandium orthoborate solid solutions //J. All. Comp. – 2010. – Vol.509. – 366-371.
12. K. Kamada, T. Endo, K. Tsutumi, T. Yanagida, Y. Fujimoto, A. Fukabori, A. Yoshikava, J. Pejchal, M. Nikl. Composition engineering in cerium-doped

- (Lu,Gd)₃(Ga,Al)₅O₁₂ single-crystal scintillators // Cryst. Grystal Des. – 2011 – Vol. 11. – 4484 – 4490.
13. G. Gundiah, K. Kamada, G. Bizarri, S. Hanrahan, M. Weber, E. Bourret-Courchesne, S. Derenzo. Structure and scintillation of Eu²⁺-activated solid solutions in the BaBr₂–BaI₂ system. // NIM A. – 2011. – Vol. 652. – 234-237.
 14. D. Spassky, S. Omelkov, H. Mägi, V. Mikhailin, A. Vasil'ev, N. Krutyak, I. Tupitsyna, A. Dubovik, A. Yakubovskaya, A. Belsky. Energy transfer in solid solutions Zn_xMg_{1-x}WO₄// Opt. Mat. – 2014. – Vol. 36. – 1660–1664.
 15. A. N. Belsky, A. V. Gektin, S. N. Klimov, J. C. Krupa, P. Martin, A. Mayolet, V. Mikhailin, C. Pedrini, A. N. Vasil'ev, and E. I. Zinin. Solid solutions of scintillators: A way of improving properties. // Proc. Int. Conf. Inorganic Scintillators and Their Applications (SCINT'95), The Netherlands. – 1996. – 384–387.
 16. A.V. Gektin, A.N. Belsky, A.N. Vasilev. Scintillation efficiency improvement by mixed crystal use// IEEE Trans. Nucl. Sc. – 2014. – Vol. 61. 262-270.
 17. O. Sidletskiy, A. Gektin, A. Belsky. Light-yield improvement trends in mixed scintillation crystals // Phys. Stat. Sol. A – 2014 – Vol. 211, №10. – 2384-2387.
 18. M.G. Brik, M. Bettinelli, E. Cavalli. Modeling the lattice parameters of zircon-type MXO₄ (M=divalent, trivalent or tetravalent metal, X=V, P, As, Si) crystals. // Journal of Solid State Chemistry – 2015. – Vol. 230. – 49–55.
 19. G. Chadeyron-Bertrand, D. Boyer, C. Dujardin, C. Mansuy, R. Mahiou. Structural and scintillation properties of spray coated lutetium borate films doped with Ce³⁺ and Eu³⁺// Nuclear Instruments and Methods. – 2005. – Vol. 229. – 232-239.
 20. K.C. Mishra, B.G. DeBoer, P.C. Schmidt, I. Osterloh, M. Stephan, V. Eyert and K.H. Johnson Electronic structures and nature of host excitation in borates // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. – 1998. – Vol. 102. – 1772-1782.
 21. W. Dajun, X. Shangda, Y. Min. Ab initio calculation of electronic structures and 4f-5d transitions of some rare-earth ions doped in crystal YPO₄// Journal of rare earths. – 2008. – Vol. 26, №3. – 439-442.
 22. V. Panchal, D. Errandonea, A. Segura, P. Rodríguez-Hernandez, A. Muñoz, S. Lopez-Moreno, M. Bettinelli. The electronic structure of zircon-type orthovanadates: Effects of high-pressure and cation substitution // J. Appl. Phys. – 2011. – Vol. 110. – 043723.
 23. W. W. Moses, M. J. Weber, S. E. Derenzo, D. Perry, P. Berndahl, L. A. Boatner. Prospects for Dense, Infrared Emitting Scintillators. // IEEE Trans. Nucl. Sci. – 1998. – Vol. 45. – 462–466.

24. W. W. Moses, M. J. Weber, S. E. Derenzo, D. Perry, P. Berdahl, L. Schwarz, U. Sasum, L. A. Boatner. Recent Results in a Search for Inorganic Scintillators for X- and Gamma-Ray Detection. // Proceedings of the International Conference on Inorganic Scintillators and Their Applications. – Shanghai, China: Chinese Academy of Sciences Press. – 1997. – 358–361.
25. D. Ghosh, M.N. Luwang. Arsenic detection in water: $\text{YPO}_4\text{:Eu}^{3+}$ nanoparticles // Journal of Solid State Chemistry. – 2015. – Vol. 232. – 83–90.
26. E. Nakazawa. The lowest 4f-to-5d and charge-transfer transitions of rare earth ions in YPO_4 hosts. // J. Lumin. – 2002. – Vol. 100. – 89–96.
27. T. Justel, P. Huppertz, W. Mayr, D.U. Wiechert. Temperature-dependent spectra of $\text{YPO}_4\text{:Me}$ (Me = Ce , Pr, Nd, Bi). // J. Lumin. – 2004. – Vol. 106. – 225–233.
28. L. A. Boatner. Synthesis, Structure, and Properties of Monazite, Pretulite, and Xenotime. // Reviews in Mineralogy and Geochemistry. – 2002. – Vol. 48. – 87 - 122.
29. F.X. Zhang, M. Lang, R.C. Ewing, J. Lian, Z.W. Wang, J. Hu, L.A. Boatner. Pressure-induced zircon-type to scheelite-type phase transitions in YbPO_4 and LuPO_4 . // J. Sol. St. Chem. – 2008. – Vol. 181. – 2633– 2638.
30. L.A. Boatner, G. W. Beall, M. M. Abraham, C. B. Finch, P. G. Huray, M. Rappaz. Monazite and Other Lanthanide Orthophosphates as Alternate Actinide Waste Forms. // Scientific Basis for Nuclear Waste Management. – New York: Plenum Publishing Corporation. – 1980. – 289–296.
31. H. Meysamy, K. Riwozki, A. Kornowski, S. Naused, M. Haase. Wet-Chemical Synthesis of Doped Colloidal Nanomaterials: Particles and Fibers of $\text{LaPO}_4\text{:Eu}$, $\text{LaPO}_4\text{:Ce}$, and $\text{LaPO}_4\text{:Ce,Tb}$. // Adv. Mater. – 1999. – Vol. 11. – 840-844.
32. D. Wisniewski, S. Tavernier, A.J. Wojtowicz, M. Wisniewska, P. Bruyndonckx, P. Dorenbos, E. van Loef, C.W.E. van Eijk, L.A. Boatner. $\text{LuPO}_4\text{:Nd}$ and $\text{YPO}_4\text{:Nd}$ — new promising VUV scintillation materials. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. A. – Accel. Spectrom. Dect. Assoc. Equip. – 2002. – Vol. 486. – 239-243.
33. V.N. Makhov, N.Yu. Kirikova, M. Kirm, J.C. Krupa, P. Liblik, A. Lushchik, Ch.Lushchik, E. Negodin, G. Zimmerer. Luminescence properties of $\text{YPO}_4\text{:Nd}^{3+}$: a promising VUV scintillator material. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. A – Accel. Spectrom. Dect. Assoc. Equip. – 2002. – Vol. 486. – 437–442.
34. S. Heer, O. Lehmann, M. Haase, H.-U. Gudel, Blue, green, and red upconversion emission from lanthanide-doped LuPO_4 and YbPO_4 nanocrystals in a transparent colloidal solution. // Angew. Chem. Int. Ed. – 2003. Vol. 42. – 3179 -3182.

35. M. Ferhi, K. Horchani-Naifer, S. Hraiech, M. Ferid, Y. Guyot, G. Boulon. Near infrared and charge transfer luminescence of Yb³⁺-doped LaPO₄ at room temperature. // *Rad. Meas.* – 2011. – Vol. 46. – 1033-1037.
36. S.M. Goedeke, W.A. Hollerman, S.W. Allison, P.A. Gray, L.A. Lewis, R.W. Smithwick III, L.A. Boatner, D.C. Glasgow, I.N. Ivanov, H. Wise. Cathodoluminescence emission studies for selected phosphor-based sensor materials. // *IEEE Trans. Nucl. Sci.* – 2006. – Vol. 53. – 2398-2403.
37. M. Yu, J. Lin, Z. Wang, J. Fu, S. Wang, H. J. Zhang, Y. C. Han. Fabrication, Patterning, and Optical Properties of Nanocrystalline YVO₄:A (A = Eu³⁺, Dy³⁺, Sm³⁺, Er³⁺) Phosphor Films via Sol-Gel Soft Lithography. // *Chem. Mater.* – 2002. – Vol. 1. – 2224-2231.
38. M. Prasad, A. K. Pandit, T. H. Ansari, R. A. Singh, B. M. Wanklyn. Electrical transport properties of EuVO₄ single crystal. // *Physics Letters A.* – 1989. – Vol. 138, № 1-2. – 61-64.
39. S. Erdei, B. M. Jin, F. W. Ainger. UV absorption edge position for characterization of YVO₄ crystals grown by Czochralski and TSSG techniques. // *J. Cryst. Grow.* – 1997. – Vol. 174, № 1-4. – 328.
40. O.V. Voloshina, V.N. Baumerb, V.G. Bondara, D.A. Kurtseva, T.E. Gorbachevaa, I.M. Zenyaa, A.V. Zhukova, O.T. Sidletskiy. Growth and scintillation properties of gadolinium and yttrium orthovanadate crystals. // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A.* – 2012. – Vol. 664. – 299–303.
41. P. Dorenbos, E. G. Rogers. Vacuum Referred Binding Energies of the Lanthanides in Transition Metal Oxide Compounds. // *ECS Journal of Solid State Science and Technology.* – 2014. – Vol. 3, №8 – R150-R158.
42. A. K. Levine, F. C. Palilla. A new, highly efficient red-emitting cathodoluminescent phosphor (YVO₄:Eu) for color television // *Appl. Phys. Lett.* – 1964. – Vol. 5. – 118-120.
43. W.M. Yen, S. Shionoya, F. C. Palilla, A. K. Levine. YVO₄:Eu a highly efficient, red-emitting phosphor for high pressure mercury lamps // *Appl. Opt.* – 1966. – Vol. 5. – 1467–1468.
44. H. Yamamoto. *Phosphor Handbook.* – CRC Press. – 2007. – 495-497.
45. J. R. O'Connor. Unusual crystal-field energy levels and efficient laser properties of YVO₄:Nd. // *J. Appl. Phys.* – 1966. – Vol. 9, №11. – 407-409.

46. J. J. Rubin, L. G. Van Uitert. Growth of Large Yttrium Vanadate Single Crystals for Optical Maser Studies. // J. Appl. Phys. – 1966. – Vol. 37, № 7. – 2920-2921.
47. Y. Terada, K. Shimamura, V. V. Kochurikhin, V.L. Barashov, M. A. Ivanov, T. Fukuda. Growth and optical properties of ErVO₄ and LuVO₄ single crystals. // J. Cryst. Growth. – 1996. – Vol. 167. – 369.
48. Б.В. Гринев, М.Ф. Дубовик, А.В. Толмачев. Оптические монокристаллы сложных оксидных соединений. – Харьков: Институт монокристаллов.– 2002. – 265 с.
49. С. Н. Kim, I. E. Kwon, С. Н. Park, Y. J. Hwang, H. S. Bae, Y. B. Yu, С. Н. Pyun, G. Y. Hong. Phosphors for plasma display panels. // J. All. Comp. – 2000. – Vol. 311. – 33-39.
50. Л.В. Иваненко. Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук. Синтез и исследование ортоборатов иттрия и РЗЭ, активированных европием (III) для плазменных дисплеев. – Ставропольский государственный Университет, Ставрополь. – 2004. – С.20.
51. F. Yang, S. Pan, D. Ding. Abstracts of the 11th Intern. Conf. on Inorganic Scintillators and their Applications. – Germany. – 2011. – О 4.22.
52. Б.И. Заднепровский, В.В. Сосновцев, Д.Г. Перменов, А.А. Меотишвили, Г.И. Воронова. Люминесцентные и сцинтилляционные характеристики субмикронных порошков LuBO₃:Ce³⁺ и пленок на их основе // Письма в ЖТФ. – 2009. – Vol. 35. – 64.
53. С. Mansuy, E. Tomasella, R. Mahiou, L. Gengembre, J. Grimblot, J. M. Nedelec. Characterization of sol-gel derived scintillating LuBO₃ films doped with rare earth ions // Thin Solid Films. – 2006. – Vol. 515. – 666-669.
54. S. Hatamoto, T. Yamazaki, J. Hasegawa, Y. Anzai, M. Katsurayama, M. Oshika. // J. of Crystal Growth. – 2009. – Vol. 311. – 530–533.
55. M. Weber. Inorganic scintillators: today and tomorrow // J. Lumin. – 2002. – Vol. 100. – 35-45.
56. B.D. Milbrath. Radiation detector materials: An overview. J. Mater. Res. – 2008. – Vol. 23. – 2561-2581.
57. М.Е. Глобус, Б.В. Гринев, В.Р. Любинский и др. Пути повышения радиационной стойкости неорганических сцинтилляционных кристаллов для физики высоких энергий // Вопросы атомной науки и техники: Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение. – 2003. – Т. 6. – 89-97.
58. P. Dorenbos. Radiation Detectors for Medical Applications. // NATO Security through Science Series B: Physics and Biophysics. – 2006. – 191-207.

59. И.Н. Огородников, И.Н. Седунова, В.Ю. Иванов, С.В. Мельникова, Л.И. Исаенко. Ультрафиолетовая люминесценция кристаллов $\text{Li}_6\text{Gd}(\text{BO}_3)_3:\text{Ce}^{3+}$ при селективном возбуждении в области 4d-4f переходов. // ФТТ. – 2012. – Т. 54. – 1914-1924.
60. С.В. Мельникова, Л.И. Исаенко. Линейные оптические свойства гамма-модификации висмутового бората BiB_3O_6 // Физика твердого тела: Физико-технический институт им. А.Ф.Иоффе РАН. – 2012. – Т. 54. – 1843-1846.
61. A. Szczeszak, S. Lis, V.Nagirnyi. Spectroscopic properties of Eu^{3+} doped YBO_3 nanophosphors synthesized by modified co-precipitation method. // J. of Rare Earths. – 2011. – Vol. 29, 12. – 1142-1146.
62. W. Di, X. Wang, B. Chen, H. Lai, X. Zhao. Preparation, characterization and VUV luminescence property of $\text{YPO}_4:\text{Tb}$ phosphor for a PDP // Opt.Mat. – 2005. – Vol.27. – 1386–1390.
63. В.И. Иверонова, А.А. Кацнельсон. Ближний порядок в твердых растворах. – М.: Наука. – 1977. – 256.
64. А. Н. Бельский. Локализация и взаимодействие электронных возбуждений, созданных рентгеновским синхротронным излучением в неорганических сцинтилляторах. // Диссертация на соискание ученой степени доктора физико-математических наук. – 2000. – С. 343.
65. Н.Р. Дудова, Р.О. Кайбышев, В.А. Валитов. Ближний порядок и аномальные механические свойства нихрома. // Физика металлов и металловедение. – 2009. – Т. 108, 6. – 657-666.
66. A.N. Belsky, C. Dujardin, C. Pedrini, A. Petrosyan, W. Blanc, J.C. Gacon, E. Aufray, P. Lecoq. Proceedings of the 5th International Conference on Inorganic Scintillators and Their Applications. – Moscow. – 1999. – 363-368.
67. Y. T. Wu, D. Z. Ding, S. K. Pan, Yang, G. H. Ren. Czochralski growth of $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{BO}_3:\text{Ce}$ solid solution crystals. // Cryst. Res. Technol. – 2011. – Vol. 46, 1. – 48-52.
68. Y. T. Wu, D.Z. Ding, S.K. Pan, F. Yang, G.H. Ren. Crystal growth and luminescence properties of $\text{Lu}_{0.8}\text{Sc}_{0.2}\text{BO}_3$ scintillators doped with different Ce concentration. // Mat. Sc. Eng. B. – 2011. – Vol. 176. – 889-893.
69. Y. T. Wu, D.Z. Ding, S.K. Pan. Effect of Scandium on the bandgap and location of Ce^{3+} levels in $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{BO}_3:\text{Ce}$ scintillators. // Appl. Phys. Lett. – 2012. – Vol. 100. – 021904.

70. L. Li, S. Zhou, S. Zhang. Crystal structure and charge transfer energy of the vaterite-type orthoborate $\text{YBO}_3:\text{Eu}$. // *Solid State Science*. – 2008. – Vol. 10. – 1173-1178.
71. W.F. Bradley, D.L. Graf, R.S. Roth. The vaterite-type ABO_3 rare-earth borates // *Acta Crystallogr.* – 1966. – Vol. 20. – 283-287.
72. P.E.D. Morgan, P.J. Carroll, F.F. Lange. Crystal structure of YSiO_2N and a reappraisal of the “vaterite” type, YBO_3 . // *Mat. Res. Bull.* – 1977. – Vol. 12. – 251-259.
73. P.C. Schmidt, J. Sticht, V. Eyert, K.C. Mishra. Host excitation and luminescence in large band gap oxides // *Materials Research Society Symposium Proceedings* – 1999. – Vol. 560. – 323-334.
74. J.C. Krupa, M. Queffelec. // *J. of Alloys and Comp.* – 1997. – Vol. 250. – 287.
75. P. Dorenbos. 5d-level energies of Ce^{3+} and the crystalline environment. // *Phys. Rev. B*. – 2001. – Vol. 64, № 12. – 1251171-12511712.
76. G. Blasse, A. Brill. Characteristic luminescence // *Philips Tehn. Rev.* – 1970. – Vol. 31. – 303-332.
77. L. Pícol, B. Viana, A. Kahn-Harari, A. Galtayries, A. Bessiere, P. Dorenbos. Optical properties and energy levels of Ce^{3+} in lutetium pyrosilicate scintillator crystal // *J. Appl. Phys.* – 2004. – Vol. 95, № 12. – 7731-7737.
78. D.W. Cooke, B.L. Bennett, R.E. Muenchausen, J.-K. Lee, M.A. Nastasi. Intrinsic ultraviolet luminescence from Lu_2O_3 , Lu_2SiO_5 and $\text{Lu}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}^{3+}$. // *J. Lumin.* – 2004. – Vol. 106, № 2. – 125-132.
79. M.V. Korzhik, W.P. Trower // *Appl. Phys. Lett.* – 1995. – Vol. 66, N. 18. – 2327-2328.
80. И.Н. Огородников, Е.А. Раджабов, Л.И. Исаенко, А.В. Кружалов. Люминесцентные свойства кристаллов трибората лития LiB_3O_5 // *ФТТ*. – 1999. – Vol. 41. – 223-228.
81. I.V. Berezovskaya, N.P. Efrushina, A.S. Voloshinovskii, G.B. Stryganyuk, P.V. Pir, V.P. Dotsenko. Luminescence and thermoluminescence of alkaline earth metaborates. // *Rad. Meas.* – 2007. – Vol. 42. – 878-881.
82. И.Н. Огородников, В.А. Пустоваров, М. Кирм. Собственная ультрафиолетовая люминесценция кристаллов трибората лития LiB_3O_5 при селективном возбуждении в области основных переходов // *ФТТ*. – 2004. – Vol. 46. – 820-825.
83. C. Duan, J. Yuan, J. Zhao. Luminescence properties of efficient X-ray phosphors of $\text{YBa}_3\text{B}_9\text{O}_{18}$, $\text{LuBa}_3(\text{BO}_3)_3$, $\alpha\text{-YBa}_3(\text{BO}_3)_3$ and LuBO_3 . // *J. Sol. St. Chem.* – 2005. – Vol. 178. – 3698-3702.

84. C. Mansuy, J. M. Nedelec, C. Dujardin, R. Mahiou. *J. Sol-Gel Sc. Tech.* – 2004. – Vol. 32. – 253-258.
85. L. Zhang, C. Madej, C. Pedrini, C. Dujardin, J. C. Gacon, B. Moine, I. Kamenskikh, A. Belsky, D.A. Shaw, M. A. MacDonald. Fast fluorescence and scintillation properties of cerium and praseodymium doped lutetium orthoborates // *Rad. Eff. Def. Sol.* – 1999. – Vol. 150. – 47-52.
86. L. Zhang, C. Madej, C. Pedrini, C. Dujardin, J. C. Gacon, B. Moine, I. Kamenskikh, A. Belsky, D.A. Shaw, M. A. MacDonald. // *Proc. of the International conference on Inorganic Scintillators and Their Applications, SCINT.* – Shanghai, China. – 1997. – 303-306.
87. X. Zhao, X. Wang, B. Chen, W. Di, Q. Meng, Y. Yang. Luminescent properties of $\text{YBO}_3: \text{RE}^{3+}$ (RE=Ce, Tb) in the UV/VUV region. // *Display Devices and Systems.* – 2006. – Vol. 6030. – 154-159.
88. J. Holsa. Luminescence of Eu^{3+} ion as a structural probe in high temperature phase transformations in lutetium orthoborates // *Inorganica Chimica Acta.* – 1987. – Vol. 139. – 257-259.
89. C. Mansuy, J.M. Nedelec, C. Dujardin, R. Mahiou. Concentration effect on the scintillation properties of sol-gel derived LuBO_3 doped Eu^{3+} and Yb^{3+} // *Opt. Mat.* – 2007. – Vol. 29. – 697-702.
90. Y. Li, J. Zhang, X. Zhang, Y. Luo, S. Lu, X. Ren, X. Wang, L. Sun, C. Yan. Luminescent Properties in Relation to Controllable Phase and Morphology of $\text{LuBO}_3: \text{Eu}^{3+}$ Nano/Microcrystals Synthesized by Hydrothermal Approach // *Chem. Mater.* – 2009. – Vol. 21. – 468–475.
91. D. Boyer, G. Bertrand, R. Mahiou. A spectroscopic study of the vaterite form $\text{YBO}_3: \text{Eu}^{3+}$ processed by sol-gel technique // *J. Lumin.* – 2003. – Vol. 104. – 229–237.
92. G. Schimidt, B. Deppisch, V. Gramlich and C. Scheringe. Die Kristallstrukturen von Yttrium-Vanadat, Lutetium-Phosphat und Lutetium-Arsenat // *Acta Crystallogr., Sec. B.* – 1973. – Vol. 29. – 141.
93. W. O Milligan, D. F. Mullica. Structural Investigations of YPO_4 , ScPO_4 , and LuPO_4 // *Inorganica Chimica Acta.* – 1982. – Vol. 60. – 39-43.
94. D. Errandonea, R. Lacomba-Perales, J. Ruiz-Fuertes, A. Segura, S. N. Achary, A. K. Tyagi. High-pressure structural investigation of several zircon-type orthovanadates // *Phys. Rev.B.* – 2009. – Vol. 79. – 184104.

95. X. Wang, I. Loa, K. Syassen, M. Hanfland, B. Ferrand. Structural properties of the zircon- and scheelite-type phases of YVO₄ at high pressure. // *Phys. Rev.B.* – 2004. – Vol. 70. – 064109.
96. A.A. Kaminskii, M. Bettinelli, A. Speghini, H. Rhee, H.J. Eichler, and G. Mariotto. Tetragonal YPO₄ – a novel SRS-active crystal. // *Laser Phys. Lett.* – 2008. – Vol. 5, № 5. – 367–374.
97. C. Mansuy, J. M. Nedelec, C. Dujardin, R. Maiou. Scintillation of Sol-Gel Derived Lutetium Orthophosphate Doped with Rare Earth Ions // *J. of Sol-Gel Science and Technology.* – 2006. – Vol. 38. – 97–105.
98. Y. Liao, Y. Zhan, N. Chen, G. Du. Effect of Sr²⁺ doping on the luminescence properties of YVO₄:Eu³⁺,Sr²⁺ particles prepared by a solvothermal method. // *J Sol-Gel Sci Technol.* – 2013. – Vol. 65. – 353–358.
99. Ю. Бёккер. Спектроскопия. - Москва:Техносфера. – 2009. – С.528.
- 100.C. C. Santos, E. N. Silva, A. P. Ayala, I. Guedes, P. S. Pizani, C.K. Loong, L. A. Boatner. Raman investigations of rare earth orthovanadates // *J. Appl. Phys.* – 2007. – Vol.101. – 053511.
- 101.I. Guedes, Y. Hirano, M. Grimsditch, N. Wakabayashi, C.K. Loong, L. A. Boatner. Raman study of phonon modes in ErVO₄ single crystals // *J. Appl. Phys.* – 2001. – Vol. 90. – 1843-1846.
- 102.S. A. Miller, H. H. Caspers, H. E. Rast. Lattice Vibrations of Yttrium Vanadate // *Phys.Rev.* –1968. – Vol.168, №3. – 964-969.
- 103.S. P. Feofilov, Y. Zhou, H. J. Seo, J. Y. Jeong, D. A. Keszler, R. S. Meltzer. Host sensitization of Gd³⁺ ions in yttrium and scandium borates and phosphates: Application to quantum cutting // *Phys. Rev B.* – 2006. – Vol. 74. – 085101.
- 104.W. Da-Wei, H. Shi-Hua, Y. Fang-Tian, T. Ye. Scintillation properties of YPO₄:RE (RE=Ce³⁺, Pr³⁺ or Nd³⁺) // *Chinese Physics C.* – 2009. – Vol. 33, №11. – 1019 – 1022.
- 105.V.V. Mikhailin, D.A. Spassky, V.N. Kolobanov, A.A. Meotishvili, D.G. Permenov, B.I. Zadneprovski. Luminescence study of the LuBO₃ and LuPO₄ doped with RE³⁺ // *Rad. Meas.* – 2010. – Vol. 45 – 307-310.
- 106.A. Lecointre, A. Bessiere, A. J. J. Bos, P. Dorenbos, B. Viana, S. Jacquart. Designing a Red Persistent Luminescence Phosphor: The Example of YPO₄:Pr³⁺,Ln³⁺ (Ln = Nd, Er, Ho, Dy) // *J. Phys. Chem. C.* – 2011. – Vol. 115. – 4217–4227.
- 107.E. Nakazawa, F. Shiga. Vacuum ultraviolet luminescence-excitation spectra of RPO₄:Eu³⁺(R = Y, La, Gd and Lu). // *J. Lumin.* – 1977. – Vol. 15. – 255—259.

108. M. Nedelec, C. Mansuy, R. Mahiou. Sol-gel derived YPO_4 and LuPO_4 phosphors, a spectroscopic study. // *Journal of Molecular Structure*. – 2003. – Vol. 651–653. – 165–170.
109. V. Vistovskyy, T. Malyy, A. Pushak, A. Vas'kiv, A. Shapoval, N. Mitina, A. Gektin, A. Zaichenko, A. Voloshinovskii. Luminescence and scintillation properties of LuPO_4 -Ce nanoparticles // *J. of Lum.* – 2014. – Vol. 145. – 232–236.
110. D. Hreniaka, E. Zychb, L. Kepinska, W. Streka. Structural and spectroscopic studies of $\text{Lu}_2\text{O}_3/\text{Eu}^{3+}$ nanocrystallites embedded in SiO_2 sol-gel ceramics // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. – 2003. – Vol. 64. – 111–119.
111. M. Balcerzyk, Z. Gontarz, M. Moszynski, M. Kapusta. J. Lumin. Future hosts for fast and high light output cerium-doped scintillator // *J. Lumin.* – 2000. – Vol. 87. – 963–966.
112. A. H. Krumpel, E. van der Kolk, E. Cavalli, P. Boutinaud, M. Bettinelli, P. Dorenbos. Lanthanide 4f-level location in $\text{AVO}_4:\text{Ln}^{3+}$ (A = La, Gd, Lu) crystals // *J. Phys.: Condens. Matter* 21. – 2009. – 115503.
113. T. Shalapska, P. Dorenbos, A. Gectin, G. Stryganyuk, A. Voloshinovskii. Luminescence spectroscopy and energy level location of lanthanide ions doped in $\text{La}(\text{PO}_3)_3$. // *J. Lumin.* – 2014. – Vol. 155. – 95–100.
114. P. Dorenbos. The electronic level structure of lanthanide impurities in REPO_4 , REBO_3 , REAlO_3 , and RE_2O_3 (RE = La, Gd, Y, Lu, Sc) compounds // *J. Phys Cond. Matt.* – 2013. – Vol. 25. – 225501.
115. A. J.J. Bos, P. Dorenbos, A. Bessière, B. Viana. Lanthanide energy levels in YPO_4 // *Rad. Meas.* – 2008. – Vol. 43. – 222 – 226.
116. F. Moretti, G. Patton, A. Belsky, M. Fasoli, A. Vedda, M. Trevisani, M. Bettinelli, C. Dujardin. Radioluminescence Sensitization in Scintillators and Phosphors: Trap Engineering and Modeling // *J. Phys. Chem. C*. – 2014. – Vol. 118. – 9670–9676.
117. S. Erdei, L. Kovksb, M. Martini, F. Meinardi, F.W. Ainger, W.B. White. High temperature 3-D thermoluminescence spectra of Eu^{3+} - activated YVO_4 - YPO_4 powder systems reacted by hydrolyzed colloid reaction (HCR) technique. // *J. Lumin.* – 1996. – Vol. 68. – 27.
118. Y. Fujimoto, T. Yanagida, Y. Yokota, V. Chani, V. V. Kochurikhin, A. Yoshikawa. Comparative study of optical and scintillation properties of YVO_4 , $(\text{Lu}_{0.5}\text{Y}_{0.5})\text{VO}_4$, and LuVO_4 single crystals // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A*. – 2011. – Vol. 635. – 53–56.

- 119.G. Blasse, A. Bril. Luminescence of Phosphors Based on Host Lattices ABO_4 (A is Sc, In; B is P, V, Nb) // J. of Chem. Phys. – 1969. – Vol. 50. – 2974.
- 120.M. Ya. Khodos, B. V. Shul'gin, F. F. Gavrilov, A. A. Fotiev, V. M. Lioznyanskii. Luminescence of VO_4^{3-} ions in rare earth orthovanadates//J. Appl. Spectros. – 1972. – Vol.16. – 758-761.
- 121.V. Pankratov, A. I. Popov, L. Shirmane, A. Kotlov, C. Feldmann $LaPO_4:Ce,Tb$ and $YVO_4:Eu$ nanophosphors: Luminescence studies in the vacuum ultraviolet spectral range. // Journal of Applied Physics. – 2011. – Vol. 110. – 053522.
- 122.S. Thakur, A. K. Gathania. Fluorescence Study of Eu- YVO_4 Nano-Phosphors as a Function of Calcination Temperature and Excitation Wavelengths // J. Fluoresc. – 2015. – Vol. 25. –657–661.
- 123.H. Yuan, Y. Qiao, H. Yang. Preparation and luminescent properties of doped with Eu^{3+} ions YVO_4 nanophosphors // J. Mater Sci: Mater Electron. – 2014. – Vol. 25. – 4001–4003.
- 124.I.E. Kolesnikov, D.V.Tolstikova, A.V.Kurochkin, S.A.Pulkin, A.A.Manshina, M.D.Mikhailov. Concentration effect on photoluminescence of Eu^{3+} -doped nanocrystalline YVO_4 // J. Lumin. – 2015. – Vol.158. – 469–474.
- 125.G. Jia, Yanhua, Song, M. Yang, K. Liu, Y. Zheng, H. You. Facile synthesis and luminescence properties of octahedral $YVO_4:Eu^{3+}$ microcrystals. // Journal of Crystal Growth. – 2009. – Vol. 311. – 4213–4218.
- 126.A.Bulin, A.Vasil'ev, A.Belsky, D.Amans, G. Ledoux, C. Dujardin. Modelling energy deposition in nanoscintillators to predict the efficiency of the X-ray-induced photodynamic effect // Nanoscale. – 2015. – Vol. 7. – 5744-5751.
- 127.В.В. Михайлин. Синхротронное излучение в спектроскопии. – М.: Университетская книга. – 2011. – С. 164.
- 128.G. Zimmerer. SUPERLUMI: A unique setup for luminescence spectroscopy with synchrotron radiation. // Rad. Meas. – 2007. – Vol. 42. – 859-864.
- 129.C. Larsson, A. Beutler, O. Björneholm, F. Federmann, U. Hahn, A. Rieck, S. Verbin, T. Möller. First results from the high resolution XUV undulator beamline BW3 at HASYLAB // Nucl. Instr. Meth. A. – 1994. – Vol. 337. – 603-608.
- 130.А.Е. Савон. Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук «Оптические и люминесцентные свойства молибдатов при возбуждении синхротронным возбуждением в области

- фундаментального поглощения». – НИИЯФ им. Скобелева МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва. – 2012. – С. 27.
- 131.S.J. Clark, M.D. Segall, C.J. Pickard, P.J. Hasnip, M.J. Probert, K. Refson, M.C. Payne. First principles methods using CASTEP// *Z. Kristallogr.* – 2005. – Vol. 220. – 567-570.
- 132.J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof. Generalized Gradient Approximation Made Simple. // *Phys. Rev. Lett.* – 1996. – Vol. 77. – 3865-3868.
- 133.K.S. Song, R.T.Williams. Self-trapped excitons. // Berlin:Springer. – 1996. – P.25.
- 134.О.В. Ржевская, Д.А. Спасский, В.Н. Колобанов, В.В. Михайлин, Л.Л. Нагорная, И.А. Тупицина, Б.И. Заднепровский. Оптические и люминесцентные свойства монокристаллов CdWO_4 и $\text{CdWO}_4:\text{Mo}$ // *Оптика и спектроскопия.* – 2008. – Т. 104. – 407-414.
- 135.M. Kirm, V. Nagirnyi, E. Feldbach, M. De Grazia, B. Carre, H. Merdji, S. Guizard, G. Geoffroy, J. Gaudin, N. Fedorov, P. Martin, A. Vasilev, A. Belsky. Exciton-exciton interactions in CdWO_4 irradiated by intense femtosecond vacuum ultraviolet pulses // *Phys. Rev. B.* – 2009. – Vol. 79. – 233103
- 136.M. Itoh, M. Horimoto, M. Fujita. Luminescence decay of PbWO_4 crystals under different excitation conditions // *J. Phys. Cond. Mat.* – 2003. – Vol. 15. – 193-201.
- 137.M. Itoh, T.Katagiri, T. Aoki, M. Fujita. Photo-stimulated luminescence and photo-induced infrared absorption in ZnWO_4 . // *Rad. Meas.* – 2007. – Vol. 42. – 545-548.
- 138.V.P. Dotsenko, I.V. Berezovskaya, N.P. Efryushina, A.S. Voloshinovski, G.B. Stryganyuk. Position of the optical absorption edge of alkaline earth borates. // *Opt. Mat.* – 2009. – Vol. 31, №10. – 1428-1433.
- 139.В.В. Михайлин, А.Н. Васильев. Введение в спектроскопию твердого тела. – М: МГУ. – 2010. – С. 237.
- 140.Ch. Lushchik, A. Lushchik, M. Kirm // *Proceedings of the 5th International Conference on Inorganic Scintillators and Their Applications.* – Moscow. – 1999. – P.33 - 42.
- 141.E. Feldbach, R. Kink, M. Kirm, A. Lushchik, Ch. Lushchik, A. Löhmus, A. Maaros, I. Martinson. Electronic excitations and UV luminescence in SrO crystals at 8 K. // *Chem. Phys. Let.* – 1995. –Vol. 241. – 597.
- 142.G. Blasse, B.C. Grabmaier. Luminescent materials. – Berlin Heidelberg: Springer. – 1994. – P. 233.
- 143.S. Hachani, B. Moine, A. El-akrmi, M. Ferid. Energy transfers between Sm^{3+} and Eu^{3+} in YPO_4 , $\text{LaP}_5\text{O}_{14}$ and LaP_3O_9 phosphates. Potential quantum cutters for red emitting phosphors // *J. Lumin.* – 2010. – Vol. 130. – 1774-1783.

144. Д. Шрайвер, П. Эткинс. Теория кристаллического поля. Неорганическая химия. – М: Мир. – 2004. – Т. 1. – 359-679.
145. M. Randic. Ligand field splitting of d orbitals in eight coordinated complexes of dodecahedral structure // J. Chem. Phys. – 1962. – Vol. 36. – 2094-2097.
146. R.E. Newnham, M.J. Redman, R.S. Roth. Crystal Structure of Yttrium and Other Rare-Earth Borates // J. Am. Ceram. Soc. – 1963. – Vol. 46. – 253.
147. G. Chadeyron, M. El-Ghozzi, R. Mahiou, A. Arbus, J.C. Cousseins. Revised Structure of the Orthoborate YBO₃. // J. Solid State Chem. – 1997. – Vol. 128. – 261.
148. M. Ren, J.H. Lin, Y. Dong, L.Q. Yang, M.Z. Su, L.P. You. Structure and phase transition of GdBO₃ // Chem. Mater. – 1999. – Vol. 11. – 1576-1580.
149. J.H. Lin, D. Sheptyakov, Y.X. Wang, P. Allenspach. Structures and Phase Transition of Vaterite-Type Rare Earth Orthoborates: A Neutron Diffraction Study // Chem. Mater. – 2004. – Vol. 16. – 2418-2424.
150. A.N. Belsky, O. Krachni, V.V. Mikhailin. On the nature of the modification of luminescence spectra of alkaline-earth sulphides doped with cerium in the case of X-ray excitation // J. Phys.: Condens. Matter. – 1993. – Vol. 5. – 9417-9422.
151. M. Fasoli, A. Vedda, M. Nikl, C. Jiang, B.P. Uberuaga, D.A. Andersson, K.J. McClellan, C.R. Stanek. Band-gap engineering for removing shallow traps in rare-earth Lu₃Al₅O₁₂ garnet scintillators using Ga³⁺ doping // Phys. Rev. B. – 2011. – Vol. 84. – 081102.
152. A. N. Belsky, C. Dujardin, C. Pedrini, A. Petrosyan, W. Blanc, J.C. Gacon, E. Auffray, P. Lecoq, N. Garnier, H. Canibano // IEEE Transactions on Nuclear Science. – 2001. – Vol. 48. – 1095-1100.
153. G.H. Rosenblatt, M.W. Rowe, G.P. Williams, Jr., R.T. Williams, Y. Chen. Luminescence of and F⁺ centers in magnesium oxide // Phys. Rev. B. – 1989. – Vol. 39. – 10309.
154. E. Aleksanyan, M. Kirm, S. Vielhauer, V. Harutyunyan. Investigation of luminescence processes in YAG single crystals irradiated by 50 MeV electron beam // Radiat. Meas. – 2013. – Vol. 56. – 54-57.
155. A. Vedda, M. Martini, F. Meinardi, J. Chval, M. Dusek, J.A. Mares, E. Mihokova, M. Nikl. Tunneling process in thermally stimulated luminescence of mixed Lu_xY_{1-x}AlO₃:Ce³⁺ crystals // Phys. Ref. B. – 2000-. – Vol. 61. – 8081-8086.
156. C. Dujardin, C. Pedrini, J. C. Gacon, A. G. Petrosyan, A. N. Belsky, A. N. Vasil'ev. Luminescence properties and scintillation mechanisms of cerium- and praseodymium-

- doped lutetium orthoaluminate // *J. Phys.: Condens. Matter.* – 1997. – Vol.9. – 5229–5243.
- 157.W. Y. Ching, Yong-Nian Xu. Nonscalability and nontransferability in the electronic properties of the Y-Al-O system // *Phys. Rev. B.* – 1999. – Vol. 59. – 12815-12821.
- 158.D. J. Singh, Antisite defects and traps in perovskite $YAlO_3$ and $LuAlO_3$: Density functional calculations // *Phys. Rev. B.* – 2007. – Vol. 76. – 214115.
- 159.В.А. Лиопо, В.В. Война. Рентгеновская дифрактометрия. – Гродно: ГрГУ. – 2003. – С. 171.
- 160.V. Pankratov, L. Grigorjeva, D. Millers, H. M. Yochum. Intrinsic luminescence and energy transfer processes in pure and doped YVO_4 crystals. // *Phys. Status Solidi C.* – 2007. – Vol.4. – 801.
- 161.C. Hsu, R. C. Powell. Energy transfer in europium doped yttrium vanadates // *J. Lumin.* – 1975. – Vol.10. – 273-293.
- 162.G. E. Venikouas, R. C. Powell. Laser time-resolved spectroscopy: investigations of energy transfer in Eu^{3+} and Er^{3+} doped YVO_4 // *J. Lumin.* – 1978. – Vol.16. – 29-45.
- 163.C. Zhi-Peng, W. Yu-Hua, Z. Jia-Chi. A novel yellow emitting phosphor Dy^{3+} , Bi^{3+} co-doped YVO_4 potentially for white light emitting diodes // *Chin. Phys. B.* – 2010. – Vol.19, №5. – 057803.
- 164.M. R. Dolgos, A. M. Paraskos, M. W. Stoltzfus, S. C. Yarnell, P. M. Woodward. The electronic structures of vanadate salts: Cation substitution as a tool for band gap manipulation // *J. Sol. St. Chem.* – 2009. – Vol.182. – 1964–1971.

БЛАГОДАРНОСТИ

Хочу выразить огромную благодарность людям, без помощи и поддержки которых выполнение этой работы было бы невозможно. Большое спасибо всем сотрудникам и преподавателям кафедры оптики, спектроскопии и физики наносистем за полученные знания, которые несомненно пригодились при выполнении данной работы.

Особую благодарность выражаю своему непосредственному руководителю Спасскому Дмитрию Андреевичу. Спасибо Вам, что предложили тему твердых растворов для исследования и сделали все, чтобы эта работа была доведена до конца. Я бесконечно Вам благодарна за полученные знания и опыт в проведении экспериментов, обработке и анализе данных, интерпретации и подготовки результатов к публикации, за Вашу помощь при подготовке этой диссертационной работы, и отдельное спасибо Вам за поддержку на протяжении последних шести лет.

Спасибо всем, кто был рядом, наблюдал и помогал мне на протяжении всего времени работы над диссертацией, в частности, своему руководителю Каменских Ирине Александровне, Васильеву Андрею Николаевичу, Колобанову Виталию Николаевичу, Савону Александру.

Также хочу поблагодарить Бельского Андрея Новомировича и Гридина Сергея за возможность проведения экспериментов в Университете Лион 1, Нагирного Виталия и Ivo Romet за помощь в проведении экспериментов в Тартуском Университете, Михаила Брика за теоретические расчеты, Заднепровского Бориса Ивановича и Третьякову Марию за предоставление образцов для исследования, Самсонову Елену, Крутяк Наталью и свою сестру Екатерину за помощь при подготовке текста диссертации.