

The Physics Of New Luminescent Materials

Blasse G.

Physical Laboratory, State University Utrecht, P.O. Box 80.000, 3508 TA Utrecht
(The Netherlands)

РЕФЕРАТ

Эта статья рассматривает физику люминесцентных материалов. Для "классических" материалов, таких как CaWO_4 или $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F}, \text{Cl}): \text{Sb}^{3+}, \text{Mn}^{2+}$ подразумевается модель конфигурационных координат с большим сдвигом и теория Förster-Dexter по передачи энергии между двумя частицами. Для новых материалов, с редкоземельными ионами в качестве активаторов, этот подход следует расширить до модели конфигурационных координат с малым сдвигом и с миг-рацией энергии, то есть, с последовательностями множества шагов переноса энергии. Таким образом, возможны более высокие эффективности.

Наконец, будет показано, что смесь всех этих физических моделей необходима при обсуждении люминесцентных свойств веществ с различными концентрациями Bi^{3+} и связанных с ними ионов.

1. ВВЕДЕНИЕ

Люминесцентные материалы в настоящее время находят широкое применение. Общеизвестны из повседневной жизни - люминесцентные лампы и телевизионные трубки (цветные и черно-белые). Более специализированное, но важное приложение - использование усиливающих рентгеновских экранов в медицинских целях. Впечатляющее, но сложное приложение - использование 12000 кристаллов $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ ($3 \times 3 \times 24 \text{ cm}^3$) в качестве датчика электронов и фотонов в эксперименте L3 в CERN (Женева, Швейцария).

Значительное усовершенствование в области люминесцентных материалов было сделано с введением редкоземельных ионов как люминесцентных разновидностей. Важный прорыв был с использованием Eu^{3+} - активированных материалов как красной компоненты для цветных телевизионных экранов. Несколько лет спустя использование редкоземельно активированного фосфора привело к значительным усовершенствованиям в люминесцентных лампах и в усиливающих рентгеновских экранах. Еще позже Philips ввёл энергосберегающие лампы SL.

Цель этой статьи - рассмотреть физические модели, которые используются при описании физических свойств люминесцентных материалов. Чтобы сде-

лать это, мы последуем следующим образом. Сначала мы кратко рассмотрим, какие модели обычно описывают люминесценцию классических материалов, таких как CaWO_4 и $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F,Cl}): \text{Sb}^{3+}, \text{Mn}^{2+}$ (§2). Затем мы обратимся к новым материалам с редкоземельными ионами и покажем, каким образом старые модели должны быть расширены или изменены (§3). Это будет проиллюстрировано рассмотрением некоторых новых редкоземельно активированных материалов (§4). В заключительном параграфе мы обратим внимание на случаи, которые потребуют, чтобы смесь всех этих моделей объясняла свойства материалов (§5). Там есть, с одной стороны, редкоземельные ионы, которые дают широкополосную эмиссию, а, с другой стороны, ионы с s^2 конфигурацией (напр., V^{3+}). В последнем случае увеличение концентрации ионов приводит к разным поразительным эффектам, зависящим от кристаллической структуры.

Подход будет настолько нематематическим, насколько это возможно. Читатели, заинтересовавшиеся деталями, могут обратиться к сообщениям летних школ Egise [1-4] и 'учебнику по редким землям' [5]. Это издание содержит также статью по безызлучательным переходам и статьи, посвященные приложениям некоторых люминесцентных материалов. Мы ограничиваемся, главным образом, неорганическими материалами.

2. ФИЗИКА КЛАССИЧЕСКИХ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Вольфрамат кальция, CaWO_4 , является лучшим примером классического люминесцентного материала. Его люминесценция была найдена много десятилетий назад, а его применение в качестве фосфора в рентгеновских аппаратах обнаруживает выразительную долговечность [6]. Люминесцентный центр – тетраэдрическая группа вольфрамата (WO_4^{2-}). Первоначально этот материал называли самоактивированным, потому что люминесценция происходит из составляющих структуру групп. Это означает, что концентрация активатора - 100 %.

Другой классический материал - галофосфат $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F,Cl}): \text{Sb}^{3+}, \text{Mn}^{2+}$, найденный во время Второй мировой войны, и с тех пор применяемый в люминесцентных лампах [7]. 254 нм излучения ртутного разряда в лампе поглощает Sb^{3+} ион. Этот ион приводит к синей эмиссии. Часть энергии возбуждения переносится к двухзарядным Mn^{2+} ионам, которые проявляют желтую эмиссию, так, что полная эмиссия была белой.

В этом фосфоре спектры поглощения и эмиссии состоят из широких диапазонов частот.

Квантовая эффективность при комнатной температуре составляет приблизительно 70 % и не увеличивается значительно при более низких температурах [8]. Стоксовский сдвиг эмиссии является большим. В CaWO_4 группы вольфрамата, кажется, не влияют друг на друга. В галофосфате есть передача энергии от Sb^{3+} к Mn^{2+} .

Какие физические модели необходимы для объяснения этих явлений? Являются ли эти модели, после стольких лет, достаточно искушенными, чтобы объяснить все детали? Это вопросы данной главы.

Первая модель, которая будет упомянута - диаграмма конфигурационных координат люминесцентного центра [9, 10]. Рис. 1 дает простой пример. Потенциальная энергия центра составлена графиком от конфигурационной координаты. Часто для этого берут расстояние между центральным металлическим ионом и ближайшими лигандами. Уровни энергии люминесцентного центра появляются на таком графике как параболы. Рис. 1 рассматривает только два уровня энергии, основное состояние и излучающее возбужденное состояние. Заметим, что возбужденное состояние сильно сдвинуто относительно основного состояния, указывая заметную разность между равновесным расстоянием в возбужденном и основном состояниях (Δr). Это происходит из-за большой разности в химическом связывании в этих двух состояниях. После оптического возбуждения центра (стрелка на рис. 1) имеет место сильная релаксация к минимуму параболы возбужденного состояния прежде, чем происходит эмиссия (стрелка вниз).

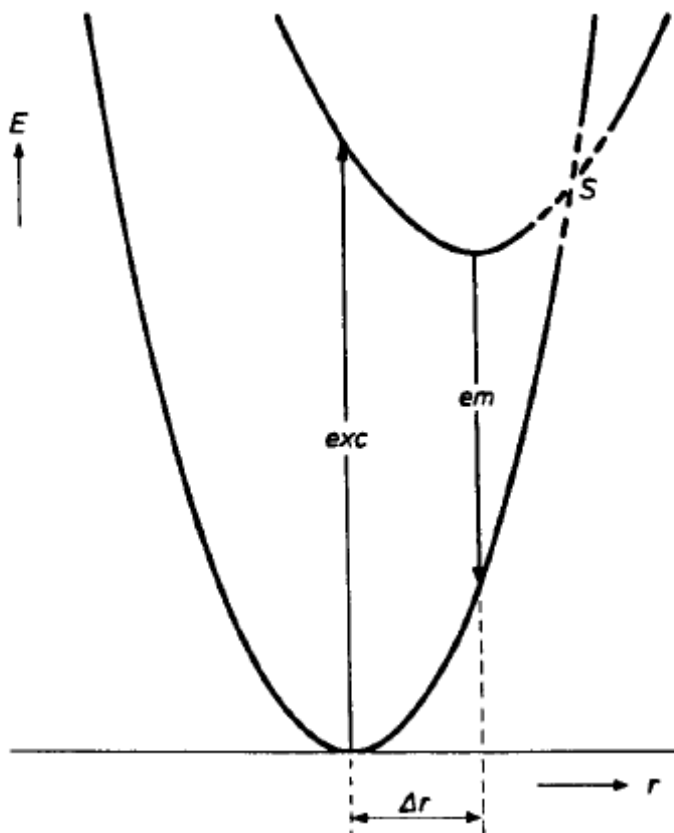


Рис. 1. Диаграмма конфигурационных координат люминесцентного центра. Ехс: возбуждение, ет: эмиссия. Δr указывает расстояние между равновесными местоположениями возбужденного и основного состояний.

Эта модель в состоянии объяснить:

- (i) Стоксовский сдвиг эмиссии (= разность энергии между стрелками),
- (ii) широкополосный характер спектров,
- (iii) тепловое тушение люминесценции (термической заселенностью для точки пересечения парабол).

Для вольфрамат групп это очень хорошее первое приближение, и модель в состоянии объяснить Стоксовский сдвиг и тепловое тушение широкополосной эмиссии. Модель предполагает, что при достаточно низкой температуре квантовая эффективность будет 100 %. Однако дело обстоит не так. Даже при низких температурах переход от возбужденного состояния к основному состоянию возможен туннелированием. Этот процесс объясняет, почему реальная эффективность, даже в низких температурах, является гораздо ниже 100 %, что очень неудобно для люминесцентного материала. Ясная и количественная трактовка дана Struck и Fonger [11].

Однако наше реальное понимание люминесценции для вольфраматной группы очень ограничено. Ясно, что схема с двумя уровнями является совсем неправильной, и что структура уровней энергии очень сложна [12]. Наше раннее предложение, чтобы эмиссия была из триплетного состояния [13], лишь недавно было подтверждено Van der Waals et al. [14] для других центров. Кроме того, вычисление скорости безызлучательного перехода полностью невозможно.

Одно ясно, как бы то ни было. Чтобы получить квантовые эффективности ближе к 100 %, эти две параболы должны быть параллельными, насколько это возможно. Мы увидим ниже, что это может быть реализовано при использовании редкоземельных активаторных ионов.

Галофосфат $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F}, \text{Cl})\text{-Sb}^{3+}$, Mn^{2+} был также полно исследован. Поразительно, что, хотя диаграмма конфигурационных координат описывает Sb^{3+} эмиссию удовлетворительно в первом приближении, но нет никакого объяснения для значительного сдвига Стокса. Относительно низкая квантовая эффективность связана с большим сдвигом Стокса, как и в случае с CaWO_4 .

Передача энергии между Sb^{3+} и Mn^{2+} может быть понята из теории Förster-Dexter [15]. Эта теория количественно предсказывает скорость передачи между двумя центрами (Рис. 2). Высокая скорость требует:

- (i) резонанса, то есть полоса эмиссии S должна спектрально перекрываться с полосой поглощения A,
- (ii) взаимодействия, которое может иметь мультиполь-мультипольный или обменный тип.

Только совсем недавно стало ясно, что $\text{Sb}^{3+} \rightarrow \text{Mn}^{2+}$ передача регулируется обменным взаимодействием, так что оно было ограничено малым расстоянием [16]. Передачи типа $\text{Sb}^{3+} \rightarrow \text{Sb}^{3+}$ в галофосфатах, или $\text{WO}_4^{2-} \rightarrow \text{WO}_4^{2-}$ в CaWO_4 очевидно невозможны, потому что не выполнено условие резонанса. После возбуждения имеет место сильная релаксация, и излучающее состояние находится совершенно вне резонансного центра в основном состоянии [17].

Поэтому процессы передачи в этих типах материалов ограничены парами различных ионов. Мы увидим, что использование редкоземельных ионов предполагает иную ситуацию.

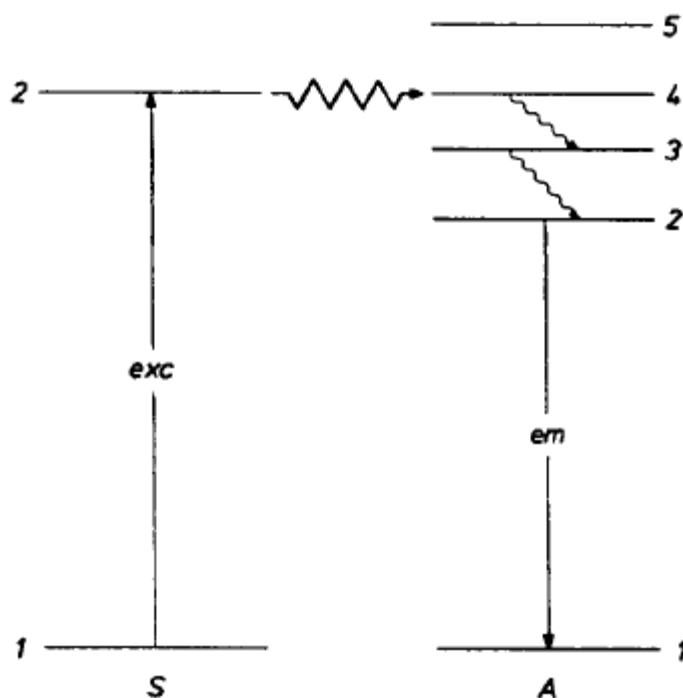


Рис. 2. Передача энергии от частиц S к частицам A.

Процесс передачи: $S(2) + A(1) \rightarrow S(1) + A(4)$. После передачи энергии частицы A быстро релаксируют с уровня 4 к уровню испускания 2. Передача происходит на уровень 4 из-за условия резонанса.

3. ФИЗИКА РЕДКОЗЕМЕЛЬНО АКТИВИРОВАННЫХ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ МАТЕРИАЛОВ

3.1. Общая часть

Упор в этой главе будет на разницу между редкоземельно активированными и классическими люминесцентными материалами. Эта разница основана на том факте, что оптические переходы в большинстве редкоземельных ионов происходят между уровнями энергии заданной $4f^n$ конфигурации. $4f$ электронная оболочка хорошо экранирована от окружающей среды внешними $5s^2$ и $5p^6$ электронными оболочками. Как следствие, уровни энергии, возникающие для $4f^n$ конфигурации относятся к состояниям с химическим связыванием так же, как, если бы они соответствовали параллельным параболам в диаграмме конфигурационных координат. Это приводит к очень специфическим люминесцентным свойствам:

- (i) спектры поглощения и эмиссии состоят, в хорошем приближении, только из острых линий; их приходится рассматривать как чисто электронные переходы, в которых колебания решетки матрицы не участвуют,
- (ii) Стоксовский сдвиг исчезает, если мы рассматриваем уровни испускания и основного состояния,
- (iii) поскольку параболы не пересекаются, тушения люминесценции, связанное с пересечением парабол, не происходит.

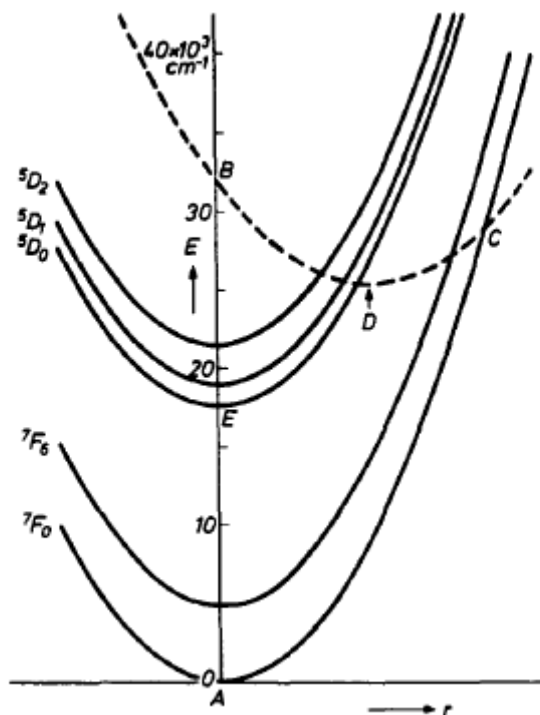


Рис. 3а (верх). Конфигурационная координатная диаграмма для Eu^{3+} в оксиде. Параллельные параболы касаются уровней, возникающих для $4f^6$ конфигурации. Парабола, показанная пунктиром, имеет отношение к (низко лежащему) состоянию переноса заряда.

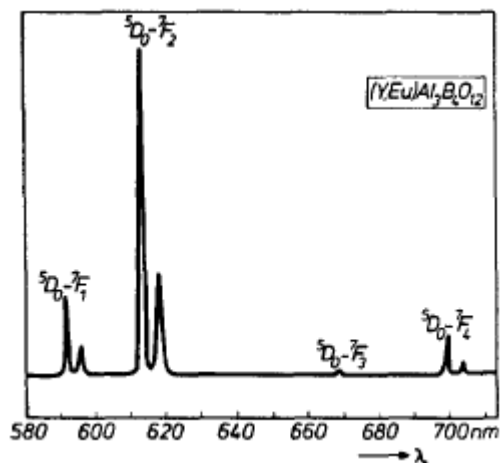


Рис. 3b (низ). Острый линейный спектр эмиссии Eu^{3+} иона в $\text{YAl}_3\text{B}_4\text{O}_{12}$. Переходы в спектре эмиссии начинаются с точки E на рис. 3a.

Это было представлено схематично на рис. 3. Для более детальной трактовки читатель может обратиться к нескольким более ранним обзорам [18, 19, 20, 21].

Здесь мы обсуждаем эти особые свойства, насколько они имеют прямое значение для приложений в люминесцентных материалах.

3.2. Изолированные ионы

Во-первых, следует упомянуть, что люминесценция из-за эмиссионного перехода от параболы, параллельной параболе основного состояния, потенциально будет иметь очень высокую температуру тушения и очень высокую квантовую эффективность. Пересечения между параболой не происходит, а туннелирование между параболой - довольно маловероятный процесс. Безызлучательные процессы, упомянутые для классического фосфора, т.о., обходятся.

К сожалению, однако, происходит другой тип безызлучательного процесса. Они могут быть приписаны прямым переходам между минимумами параболы, во время которых энергия поднимается колебаниями среды [2]. В твердом теле их называют мультифононными переходами. К счастью, их вероятность зависит по экспоненте от разности энергии между этими двумя рассматриваемыми параболой (обычно называемой энергетической щелью), так что для больших промежутков переход с эмиссией люминесценции намного более вероятный процесс, приводящий к высокой эффективности люминесценции. Примеры - Gd^{3+} ($4f^7$), Tb^{3+} ($4f^8$) и Eu^{3+} ($4f^6$) с энергетическими щелями приблизительно 32000 см^{-1} , 15000 см^{-1} и 12000 см^{-1} , соответственно.

Как эмпирическое правило можно утверждать, что эмиссия может конкурировать с безызлучательным затуханием, если при этом более, чем 4-5 колебаний должны быть возбуждены. Это означает, что в решетке матрицы с максимальными колебательными частотами, например, 700 см^{-1} , эмиссия может ожидаться только с уровней, которые имеют следующий более низкий уровень на 3500 см^{-1} или ещё больше. Tb^{3+} ион приводит к интересному примеру. Все уровни $4f^8$ конфигурации для этого иона лежат друг близко к другу, за исключением $^5\text{D}_3$ уровня, который на $\sim 5000\text{ см}^{-1}$ выше $^5\text{D}_4$ уровня, и который, в свою очередь, на $\sim 15000\text{ см}^{-1}$ выше уровня основного состояния (Рис. 4). Фактически многие Tb^{3+} - активированные материалы обнаруживают синюю эмиссию с $^5\text{D}_3$ уровня и зеленую эмиссию с $^5\text{D}_4$ уровня (см. также ниже). Однако если среда предлагает высокочастотные колебания, то $^5\text{D}_3$ эмиссия не наблюдается (например, бораты, $\nu \sim 1300\text{ см}^{-1}$, [22]).

Эти процессы наглядно рассматриваются в этой главе этого выпуска Blasse и Sabbatini [23]. Там также показано, что безызлучательные процессы также воз-

можно через параболы погашения других конфигураций. Это имеет особое значение в случае Eu^{3+} с состоянием переноса заряда: даже если это состояние расположено где-нибудь в длинноволновом ультрафиолете, оно может тушить красную Eu^{3+} эмиссию в большей её части. Коммерческие Eu^{3+} фосфоры имеют состояние переноса заряда на коротких длинах волн ультрафиолетовой области спектра [23].

Суммируя это обсуждение по безызлучательным процессам, можно сказать, что в твердых телах без высоких частот колебаний редкоземельные ионы предлагают хорошие возможности получить 100% квантовую эффективность люминесценции, если энергетическая щель является разумно большой. Квантовые эффективности более, чем 90 %, в настоящее время достижимы. Одновременно с этим температурное тушение есть в этих случаях, наблюдается только при очень высоких температурах.



Рис. 4. Диаграмма уровней энергии Tb^{3+} ($4f^8$). Уровни, помеченные черными полукругами - уровни, с которых наблюдалась люминесценция.

Другое практическое преимущество линейной эмиссии следует упомянуть, а именно, большое увеличение люмен-эффективности по сравнению с классическими фосфорами в тех спектральных областях, где чувствительность глаза уменьшается [19]. Это легко демонстрируется для красного, где оно более важно (см. рис. 5). Широкополосный фосфор красного испускания излучает важную часть люминесценции в дальнем красном, где чувствительность глаза очень низка. Излучающий красную линию материал (то есть, Eu^{3+} активированный фосфор) предлагает большое преимущество в этом аспекте, что можно иллюстрировать следующими данными [24]: тогда как люмен-эквивалент для красным излучающего сульфида (широкополосный излучатель) - только 75, он

составляет 245 для $\text{YVO}_4\text{-Eu}^{3+}$ и даже 300 для $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Eu}^{3+}$. По этой причине введение красно излучающего Eu^{3+} фосфора в цветных телевизионных трубках было действительно важным прорывом.

Очевидный недостаток редкоземельных ионов в люминесценции - тот факт, что их спектральные характеристики едва ли могут быть подбираемы, выбирая решетку матрицы.

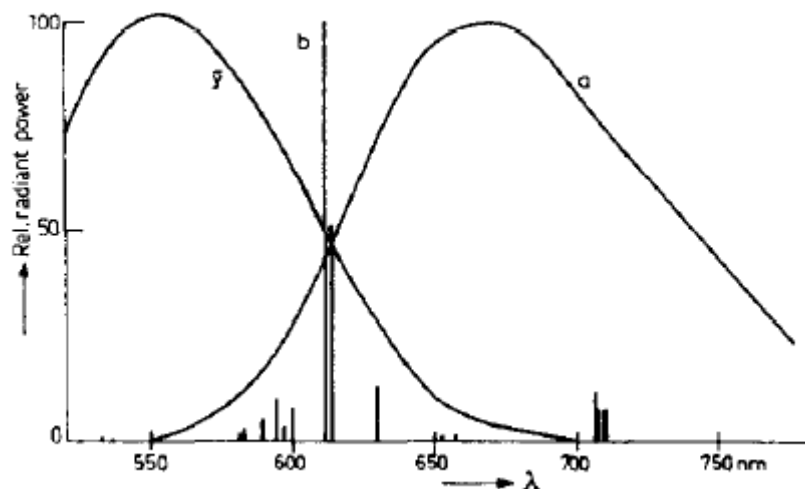


Рис. 5. Сравнение спектров эмиссии красного испускания $\text{Zn}_{0.2}\text{Cd}_{0.8}\text{S-Ag}$ (a) и $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-Eu}^{3+}$ (b). Кривая $\bar{\gamma}$ дает кривую чувствительности глаза (по работе [24]).

Это - следствие того, что 4f электроны так хорошо экранированы от окружения. Классические активаторы предлагают более широкие возможности в этом аспекте. Эмиссия Mn^{2+} , например, может располагаться в зеленом, оранжевом или красном цвете, в зависимости от решетки матрицы [7, 10]. Эмиссия Bi^{3+} - ещё более переменная, то есть, от ультрафиолетового до красного ([25]; см. также ниже).

Однако возможно немного изменить цвет эмиссии редкой земли. Например, Eu^{3+} ион может привести как к оранжевой, так и к красной эмиссии [19]. Это связано с тем фактом, что симметрия узла и сила кристаллического поля влияют на эмиссионные характеристики сложным способом, который здесь дальше не рассматривается.

3.3. Передача энергии

До сих пор отдельные свойства иона были обсуждены. Мы обратимся теперь к эффектам, в которые вовлечен более, чем один ион, то есть, явления передачи энергии [3, 4]. Следующие случаи будут рассмотрены:

- (i) передача энергии от широкополосного излучателя к излучателю узкой линии и обратно,
- (ii) передача энергии между двумя непохожими излучателями узкой линии,

(iii) кросс-релаксация, то есть, передача только части энергии возбуждения между двумя излучателями узкой линии,

(iv) миграция энергии, то есть, большое число шагов передачи энергии между излучателями узкой линии одного и того же вида.

Все эти процессы в настоящее время имеют большое значение для многих люминесцентных материалов.

(i) Широкополосные излучатели часто используются для сенсibilизирования люминесценции редкоземельных ионов. Следует понять, что оптические переходы в пределах $4f^n$ конфигурации существенно запрещены, и что они появляются в спектрах поглощения только как очень слабые особенности. Это происходит из-за правила отбора по четности, которое очень трудно смягчить в хорошо экранированной $4f^n$ оболочке. Возбуждение, приводящее к высокому выходу света, может иногда достигаться возбуждением более высоких по энергии конфигураций, например, состояния переноса заряда Eu^{3+} или $4f^7 5d$ конфигурации Tb^{3+} . Как альтернатива - возбуждается другой ион с оптически разрешенным переходом, который переносит энергию возбуждения к редкоземельному активатору. Примеры - Ce^{3+} ($4f - 5d$), Bi^{3+} ($6s^2 - 6s 6p$), VO_4^{3-} (перенос заряда).

В Таблице I некоторые модельные вычисления были выполнены на критическом расстоянии передачи энергии (R_C) между широкополосным излучателем и излучателем узкой линии. Критическое расстояние - это расстояние, для которого скорость передачи равняется излучательной скорости, так что эффективность передачи составляет 50 %. Передачу от широкополосного излучателя к излучателю узкой линии рассматривают также, как и обратно передачу от излучателя узкой линии к широкополосному. Физические параметры имеют репрезентативные значения. Спектральное перекрытие является либо оптимальным, либо малым. Вычисления сделаны для электрического диполь-дипольного взаимодействия, используя формулу:

$$R_C = 0.6 \times 10^{28} \times 4.8 \times 10^{-16} \times f_A \times E^{-4} \times S.O. \quad (\text{по данным [26]}).$$

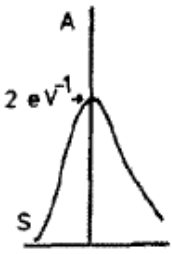
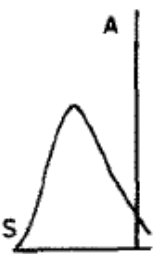

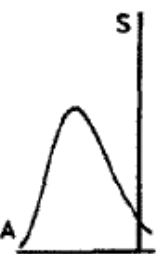
Здесь f_A представляет силу осциллятора соответствующего перехода поглощения (10^{-2} для разрешенного широкополосного перехода и 10^{-6} для запрещенного перехода узкой линии), E энергия максимального спектрального перекрытия (3 eV, то есть, глубоко-синяя спектральная область) и $S.O.$ спектральное перекрытие в требуемой форме. Следует отметить, что практическое значение f_A часто ниже.

Предположим, что самое короткое расстояние между двумя центрами в твердом теле - приблизительно 4 Å. Тогда Таблица I показывает следующее:

а. Эффективный перенос от широкополосного излучателя к излучателю узкой линии возможен только для самых близких соседей в кристаллической решетке и при оптимальном спектральном перекрытии. Если спектральное перекрытие является малым, возможен лишь частичный перенос. Следует понимать, что ситуация может быть и несколько более благоприятной, чем предлагает таблица, из-за присутствия обменного взаимодействия. Однако из-за своего ко-

роткодействующего характера, это не может значительно изменить значения R_C .

Таблица I. Схематичные вычисления переноса энергии между широкополосным излучателем и центром излучения узкой линии (см. текст).

spectra*				
spectral overlap $\int f_S f_A dE$	2 eV^{-1}	0.2 eV^{-1}	2 eV^{-1}	0.2 eV^{-1}
energy of maximum spectral overlap, E	3 eV	3 eV	3 eV	3 eV
oscillator strength accepting ion f_A	10^{-6}	10^{-6}	10^{-2}	10^{-2}
R_C	6.5 Å	4.5 Å	30 Å	20 Å

* S: сенсibilизатор (ион, передающий энергию). A: активатор (ион, принимающий энергию). Высота в максимуме полосы 2 eV^{-1} . Ширина полосы 0.5 eV .

b. Процесс обратного переноса действует на гораздо более длинных расстояниях из-за разрешенного характера переходов на широкополосном центре испускания. Это подразумевает, что низкие концентрации этих центров могут значительно тушить редкоземельную эмиссию, даже если спектральное перекрытие совсем не оптимально. Для практических фосфоров есть строгое требование, чтобы такие центры отсутствовали.

(ii) Передачу энергии между несходными редкоземельными ионами следует обсуждать другим способом. Было бы уж очень случайно, если бы линия эмиссии совпадала с линией поглощения, так чтобы спектральное перекрытие казалось исчезающим. Однако так называемое рассогласование энергий может быть преодолено с помощью фононов, то есть, дополнительная энергия поглощена или доставлена колебаниями решетки [27]. Скорость процесса переноса зависит по экспоненте от рассогласования (что вносит сильную аналогию со скоростью мультифононных процессов, которая зависит по экспоненте от энергетической щели, как упомянуто выше).

Таким образом, мы можем иметь перенос энергии от Gd^{3+} к Tb^{3+} ($\sim 800 \text{ см}^{-1}$), от Tb^{3+} к Eu^{3+} ($\sim 1200 \text{ см}^{-1}$), но не от Gd^{3+} к Tm^{3+} ($\sim 4500 \text{ см}^{-1}$). Значения в скобках показывают рассогласование энергий. Мы увидим ниже, как эта передача энергии может использоваться для практического преимущества. Также следует понимать, что примесные количества редкоземельных ионов могут уменьшить таким образом квантовую эффективность редкоземельно активированного фосфора. Это реалистичная ситуация, потому что часто такие соединения La^{3+} , Gd^{3+} или Y^{3+} используются как решетка матрицы, а они будут всегда содержать редкоземельные примеси.

(iii) Из-за сложной структуры уровней энергии редкоземельные ионы часто проявляют частичный перенос энергии, известный как кросс-релаксация [3, 4].

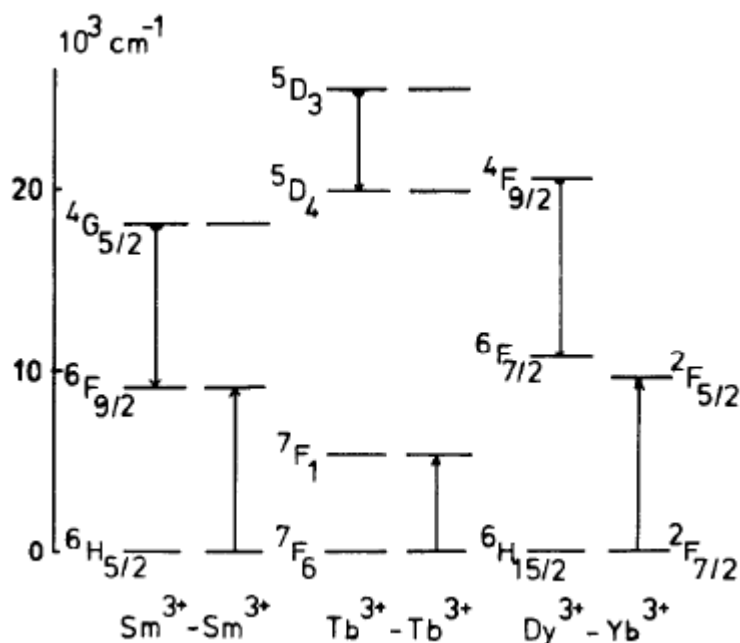


Рис. 6. Три примера кросс-релаксации. Уровни с черным полукругом - уровни, люминесценция которых затухает кросс-релаксацией (обозначены стрелками).

Рис. 6 дает некоторые примеры. В принципе нет никакой разницы с предыдущим случаем, но передается не вся энергия возбуждения. Опишем некоторые примеры посредством иллюстрации.

а. Концентрационное тушение Sm^{3+} и Dy^{3+} люминесценции происходит кросс-релаксацией (рис. 6). Этот процесс действует на довольно большом расстоянии (13 Å). Чтобы приготовить соединение Sm^{3+} , в котором никакого тушения эмиссии Sm^{3+} не происходит, необходимо поместить Sm^{3+} ионы разведенными на 18 Å [28].

б. Синяя Tb^{3+} эмиссия с уровня 5D_3 , упомянутого выше, затухает при использовании высокой Tb^{3+} концентрации (в пользу зеленого цвета 5D_4 эмиссии). См. Рис. 4 и 6. Возбужденный Tb^{3+} ион переносит разность энергий уровней 5D_3 -

5D_4 к Tb^{3+} иону в основном состоянии, который промотируется в пределах 7F -мультиплета.

Первый ион может впоследствии испустить зеленую 5D_4 эмиссию, а последний релаксирует безызлучательно к уровню основного состояния.

В науке о материалах это процесс большой важности. Чтобы приготовить зеленым излучающий Tb^{3+} фосфор, требуется определенная минимальная концентрация (дорогого) Tb^{3+} , чтобы предотвратить синий цвет 5D_3 эмиссии. Мы упомянем здесь два предельных случая. В $Sr_3(PO_4)_2-Tb^{3+}$, предложенном как фосфор без мелькания [29], есть преобладающая синяя 5D_3 эмиссия, несмотря на высокую Tb^{3+} концентрацию. Позже было показано Lammers et al. [30], что количество Tb^{3+} , которое может быть растворено в $Sr_3(PO_4)_2$, является малым, причем $Sr_3Tb(PO_4)_3$ формируется как вторая фаза. Это малое количество Tb^{3+} в $Sr_3(PO_4)_2$ ответственно за синюю эмиссию, а кросс-релаксация невозможна.

В $CsCdBr_3-Tb^{3+}$ количество Tb^{3+} , которое может быть растворено, еще меньше. Однако есть значительная кросс-релаксация, потому что Tb^{3+} ионы включены в пары [31].

Кросс-релаксация между неодинаковыми редкоземельными ионами также возможна. Примеры - Sm^{3+} и Yb^{3+} или Dy^{3+} и Yb^{3+} [32]. Наконец, мы отметим, что в случае Eu^{3+} кросс-релаксация важна для практического приложения. При низких концентрациях ионы Eu^{3+} могут проявлять синюю 5D_3 и 5D_2 и зеленую 5D_1 эмиссию (рис. 7). При более высоких концентрациях красная 5D_0 эмиссия преобладает, из-за кросс-релаксации типа $^5D_J \rightarrow ^5D_{J-1}$ на одном ионе и $^7F_0 \rightarrow ^7F_J$ на другом ионе.



Рис. 7. Диаграмма уровней энергии Eu^{3+} ($4f^6$). Уровни, с которых наблюдалась люминесценция, помечены полукругом. Конфигурация $4f^7 2p^{-1}$ указывает состояние переноса заряда.

(iv) Если мы рассматриваем решетку редкоземельных ионов того же самого типа, то энергия возбуждения могла бы начать мигрировать по подрешетке, выполняя цепочку шагов переноса энергии между идентичными редкоземельными ионами [15]. Таким образом, энергия может достигать другого иона. Рис. 8 показывает это схематично: ионы S представляют редкоземельные ионы, ион A - другой ион. Оба иона могут также испускать излучение. Если энергия потеряна на ионе A (безызлучательный переход), то A называется киллером. Фактически прямая передача SA также возможна.

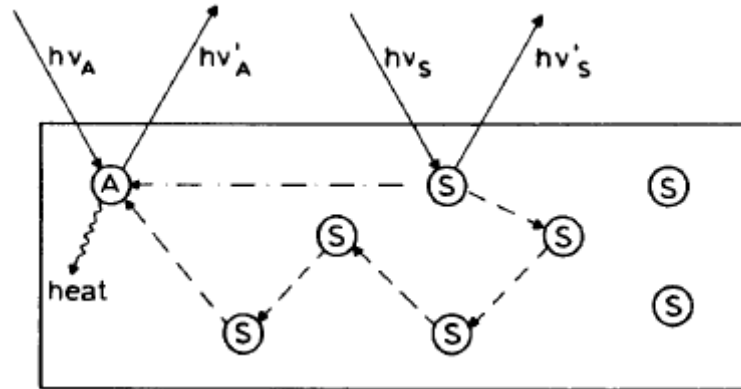


Рис. 8. Схематичное представление процесса люминесценции в кристалле, содержащем много ионов S и ион A. Пунктирные линии указывают шаги передачи энергии. Перемещение энергии на подрешетке S состоит из множества шагов передачи SS.

Прогресс в этой области исследований был огромным, с тех пор как были введены перестраиваемые лазеры на красителях. С таким инструментом возможно возбуждать ион S на Рис. 8 селективно (селективная спектроскопия возбуждения). Для редкоземельных ионов с острыми линиями их спектров это замечательная возможность. Эти лазеры могут производить короткий и интенсивный импульс возбуждения. Затем можно выполнить спектроскопию с временным разрешением, то есть, исследовать спектр эмиссии образца, как функцию времени сразу после импульса возбуждения. Таким образом, миграция энергии по решетке может отслеживаться. Два метода доступны, каждый со своей собственной теорией, то есть, сужение линии люминесценции и измерение временной зависимости интенсивности эмиссии S после импульсного селективного возбуждения, то есть, анализ кривой затухания эмиссии S [3, 4, 33]. Теория в настоящее время в состоянии описать кривую затухания эмиссии S после импульсного возбуждения (см., например, работу [33]). Для изолированного иона кривая затухания экспоненциальная. Пренебрегая безызлучательными переходами, затухание описывается как:

$$I = I_0 \exp(-\gamma t), \quad (1)$$

где I_0 - интенсивность эмиссии в момент времени $t = 0$, то есть, немедленно после импульса, и γ - вероятность излучательного перехода (γ^{-1} - время жизни возбужденного иона, если он изолирован). Если образец содержит также ионы А, то передача энергии от S к А возможна. Обычно имеет место случайное распределение S и А ионов в образце, так, что необходимо объяснять распределение в разведениях SA. Inokuti и Hirayama [34] получили следующее выражение для затухания:

$$I = I_0 \exp(-\gamma t - Ct^{3/n}), \quad (2)$$

если передача SA возможна (передача SS, как предполагают, отсутствует). С содержит концентрацию А и силу взаимодействия SA. Для электрического дипольного взаимодействия значение $n = 6$. Уравнение (2) больше не экспоненциальная кривая затухания. В течение коротких времен после импульса затухание короче, чем задается ур. (1), из-за присутствия передачи SA, которая уменьшает время жизни возбужденного иона S^* . Спустя длительное время, испускают только те ионы S, которые не имеют соседей. Кривая затухания становится экспоненциальной с наклоном γ .

Если мы позволяем также передачу SS, то есть, перемещение энергии, если система высоко сконцентрирована по S, то ситуация становится проблематичной. Мы рассматриваем только два предельных случая, а именно, (а) быстрая диффузия, то есть, $P_{SS} \gg P_{SA}$. Здесь P_{SX} обозначает вероятность передачи SX. В этом случае энергия возбуждения, как можно полагать, распространяется по всем ионам S. Скорость затухания определена концентрацией ионов А и P_{SA} . Затухание описывается как:

$$I = I_0 \cdot \exp(-\gamma t) \cdot \exp(-C_a \cdot P_{SA} \cdot t), \quad (3)$$

Здесь C_a обозначает концентрацию. Заметьте, что ур. (3) описывает экспоненциальное затухание (которое намного быстрее, чем описанное в ур. (1)). (b) Ограниченное диффузией перемещение энергии, то есть, $P_{SS} \ll P_{SA}$. Энергия возбуждения мигрирует медленно по решетке S, пока не достигает иона А, где захватывается. В этом случае затухание становится экспоненциальным только после долгого времени. Для $t \rightarrow \infty$ кривая затухания может быть описана в форме:

$$I = I_0 \exp(-\gamma t) \exp(-11.404 C_a C^{1/4} D^{3/4} t). \quad (4)$$

Здесь C - параметр, описывающий взаимодействие SA, и D - константа диффузии для мигрирующей энергии возбуждения. Уравнение (4) действительно только для трехмерного множества ионов S. Для одномерного множества ионов S можно вывести:

$$I = I_0 \exp(-\gamma t) \exp\{-3(\pi^2 C_a^2 P_{SS} t / 4)^{1/3}\}, \quad (5)$$

предполагая высокой скоростью захвата [35]. Кривая затухания не экспоненциальна для этого случая. Для двумерного случая, используя приближения, формула для $t \rightarrow \infty$ становится такой:

$$I = I_0 \exp(-\gamma t) (4\pi C_a a^{-2} Dt)^{-1}. \quad (6)$$

Здесь a - представляет радиус ловушки для частиц A .

Будет ясно, что эта возможность перемещения энергии отличается от ситуации в упомянутом выше классическом фосфоре. Широкополосные излучающие центры в этих материалах показывают такую сильную релаксацию после возбуждения, что релаксированный возбужденный центр находится вне резонанса с центром в основном состоянии. В CaWO_4 , например, не происходит никакого перемещения энергии. Фактически существуют все типы промежуточных случаев, что будет иллюстрировано ниже для Bi^{3+} .

Из этого обзора будет ясно, что анализ кривых затухания эмиссии S приведет к информации относительно вовлеченных процессов переноса (сравним из Рис. 8). Мы далее проиллюстрируем уровень этой техники некоторыми примерами.

Идеальная система для исследования трехмерного перемещения энергии между Eu^{3+} ($4f^6$) ионами - состав $\text{EuAl}_3\text{B}_4\text{O}_{12}$. Eu^{3+} ионы формируют трехмерную сеть с самым коротким расстоянием Eu-Eu приблизительно 6 Å. Для взаимодействия между редкоземельными ионами это относительно длинное расстояние. Порошки $\text{EuAl}_3\text{B}_4\text{O}_{12}$ показывают эффективную красную Eu^{3+} люминесценцию. Кристаллы, однако, затухали при комнатной температуре [36]. Рис. 7 показывает диаграмму уровней энергии Eu^{3+} . Эмиссия Eu^{3+} иона состоит из переходов от 5D_0 уровня к уровням основного состояния 7F_J ($J = 0-6$). Кривые затухания Eu^{3+} эмиссии кристалла $\text{EuAl}_3\text{B}_4\text{O}_{12}$ даны на рис. 9. При 4.2 К кривая экспоненциальна и идентична кривой для изолированного Eu^{3+} иона (что измерено в изоморфном $\text{Y}_{0.99}\text{Eu}_{0.01}\text{Al}_3\text{B}_4\text{O}_{12}$). Эта кривая описана ур. (1). Можно показать, что перемещения энергии между Eu^{3+} ионами не происходит при низких температурах. Однако при более высоких температурах затухание становится быстрее и неэкспоненциальным. Эти кривые удовлетворяют условиям ур. (4). Анализ [36] показывает, что мы имеем дело с переносом энергии среди Eu^{3+} ионов, ограниченным диффузией. В течение его времени жизни при комнатной температуре энергия возбуждения выявляет приблизительно 1400 переносов от Eu^{3+} к Eu^{3+} , достигая диффузионной длины 230 Å.

В кристаллах это достаточно много, чтобы иметь разумную вероятность достижения узла киллеров (Mo^{3+} из флюса на Al^{3+} узлах), но для порошка это очевидно коротко.

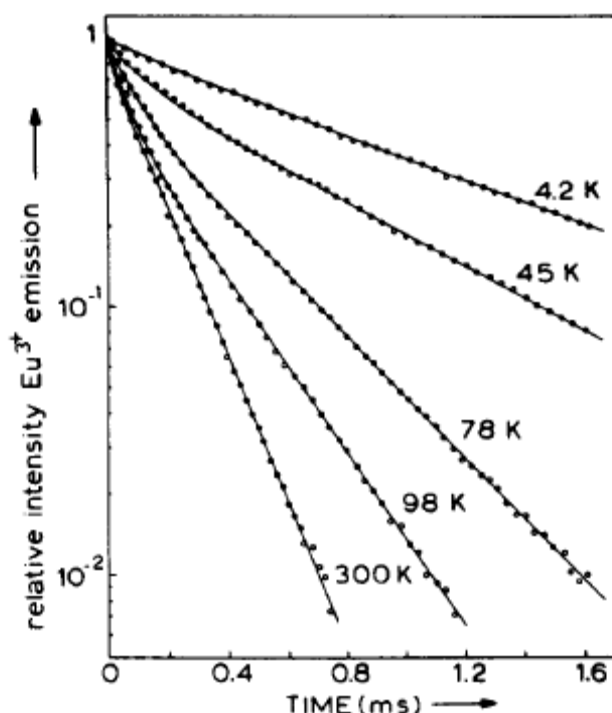


Рис. 9. Кривые затухания собственной эмиссии Eu^{3+} в кристалле $\text{EuAl}_3\text{B}_4\text{O}_{12}$.

Отсутствие перемещения энергии при 4.2K имеет место из-за полностью запрещенной природы $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_0$ перехода Eu^{3+} иона. Этот переход вовлечен в процесс передачи энергии. Как следствие вероятность передачи исчезает. Если температура увеличивается, то $^7\text{F}_1$ уровень становится термически заселенным. Сила взаимодействия увеличивается и начинается миграция энергии. Полезно заметить, что энергия активации для миграционной константы диффузии имеет значение ($\sim 200 \text{ см}^{-1}$), что равно разности энергии между $^7\text{F}_0$ и $^7\text{F}_1$ уровнями. Так как передача обменным взаимодействием зависит только от перекрывания волновых функций, а не от рассматриваемых вероятностей перехода, то оказывается, что обменное взаимодействие между Eu^{3+} ионами, разделенными на 6 Å, не действует. Для 4f электронов это не удивительно из-за их ограниченности.

Двумерная миграция энергии наблюдалась для NaEuTiO_4 [37, 38]. Это вещество имеет слоистую структуру. Самое короткое расстояние Eu-Eu в плоскости 3.7 Å, тогда как межплоскостное расстояние - приблизительно 10 Å. Одномерное перемещение энергии наблюдалось для $\text{EuMgB}_5\text{O}_{10}$ [37, 39]. Эта кристаллическая структура содержит линейные цепи из Eu^{3+} ионы. Расстояние внутри цепи Eu-Eu 4 Å, а расстояние между цепочками 6 Å. Это приводит к тому, что $P_{\text{intra}} > P_{\text{rad}} > P_{\text{inter}}$. Здесь P_{intra} - вероятность передачи в цепочках $\text{Eu}^{3+} - \text{Eu}^{3+}$, P_{inter} - вероятность передачи между цепочками, а P_{rad} - вероятность излучательного перехода для Eu^{3+} иона. Перенос легко происходит обменным взаимодействием внутри цепочек, но не между цепочками из-за явной экспонен-

циальной зависимости от расстояния для скорости переноса обменным механизмом.

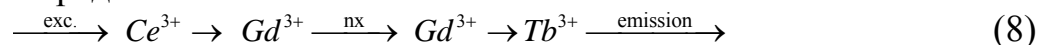
Также в Tb^{3+} соединениях наблюдалась миграция энергии. Хотя явление по большей мере такое, как с Eu^{3+} и в соединениях Tb^{3+} , тут иногда есть резкие различия из-за разных вовлеченных в процесс схем уровней энергии [22, 40-43]. Миграция энергии также наблюдалось в Gd^{3+} соединениях. Схема уровней энергии Gd^{3+} ($4f^7$) иона дана на рис. 10. Из-за стабильности полузаполненной оболочки возбужденный уровень (${}^6P_{7/2}$) имеет высокое значение энергии.



Рис. 10. Диаграмма уровней энергии Gd^{3+} ион ($4f^7$).

Поэтому Gd^{3+} эмиссия расположена в ультрафиолетовой спектральной области (~ 315 нм, ${}^6P_{7/2}$), тогда как эмиссия Eu^{3+} находится в видимой области. Как следствие, только те вещества представляют интерес, которые, кроме Gd^{3+} ионов, не поглощают ниже 300 нм: например, $GdTaO_4$ является подходящим для нашей цели, потому что танталовокислая группа поглощает только на длинах волн $\lambda < 240$ нм; $GdVO_4$, однако, не подходит, так как ванадиевокислая группа поглощает уже при $\lambda < 350$ нм.

По результатам нашей ранней работы [43, 44] и позднее De Hair et al. [45, 46], миграция энергии в соединениях гадолиния была интенсивно изучена нашей группой [47]. Рассмотрим в качестве примера $GdF_3: Ce, Tb$ [48]. Ce^{3+} ион добавлен в качестве сенситизатора. Tb^{3+} ион в состоянии захватывать энергию возбуждения, которая мигрирует по Gd^{3+} подрешетке. Процессы передачи могут быть представлены как:



Возбуждение дает $4f \rightarrow 5d$ переход Ce^{3+} ($4f^1$). Релаксированное возбужденное состояние Ce^{3+} находится в резонансе с Gd^{3+} 6P уровнями, и происходит передача энергии. Таким образом, $\text{GdF}_3:\text{Ce}$, Tb оказывается очень эффективным Tb^{3+} фосфором после возбуждения Ce^{3+} . Посредническая роль Gd^{3+} становится ясной из сравнения с $\text{YF}_3:\text{Ce}$, Tb с той же самой концентрацией легирующих примесей. Возбуждение Ce^{3+} иона заканчивается теперь, главным образом, Ce^{3+} эмиссией, потому что среднее расстояние $\text{Ce}^{3+} - \text{Tb}^{3+}$ является слишком большим, чтобы позволить передачу энергии $\text{Ce}^{3+} - \text{Tb}^{3+}$. Рис. 11 показывает результаты для системы $\text{Y}_{0.96-x}\text{Gd}_x\text{Ce}_{0.02}\text{Tb}_{0.02}\text{F}_3$. Заметим, что лишь 30 % Gd^{3+} необходимы для полной передачи от Ce^{3+} к Tb^{3+} . Эта концентрация очевидно расположена выше критической концентрации (x_{cr}) для перколяции через Gd^{3+} ионы.

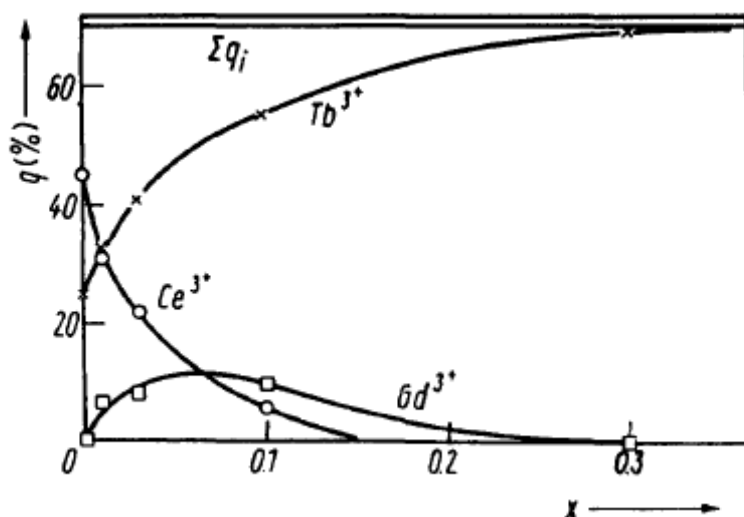


Рис. 11. Квантовые эффективности Ce^{3+} , Tb^{3+} и Gd^{3+} эмиссии $\text{Y}_{1-x}\text{Gd}_x\text{F}_3\text{-Ce,Tb}$ как функция x при 300 К. По данным работы [48].

4. ПРИМЕРЫ НОВЫХ РЕДКОЗЕМЕЛЬНО АКТИВИРОВАННЫХ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Эта глава будет использоваться только для иллюстрации того, как теории, описанные выше, находят применение в прикладных материалах. Читатель может обратиться к двум другим главам этого выпуска за деталями трактовки новых ламповых фосфоров [49] и фосфоров рентгеновских аппаратов [6].

4.1. Фосфоры ЭЛТ

Красная компонента в цветовых телевизионных экранах - Eu^{3+} - активированный фосфор, первоначально это $\text{YVO}_4\text{-Eu}^{3+}$, позднее $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S-Eu}^{3+}$ или $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Eu}^{3+}$. Преимущество линейной эмиссии в красном было отмечено выше. Для красной эмиссии необходимо потушить высокоуровневую эмиссию

(синюю и зеленую) высокими концентрациями Eu^{3+} (несколько % мольн.), чтобы кросс-релаксация вступила в силу.

В настоящее время есть значительный интерес к электронно-лучевым фосфорам, которые могут выдерживать высокую плотность возбуждения (например, для приложения в трубках проекционного телевидения). При высоких плотностях тока уровни светового выхода спадают по разнообразным причинам. Одна из них - нагревание образца, приводящее к тушению люминесценции. Другие - истощение основного состояния, накопление пространственного заряда, взаимодействия между активаторами.

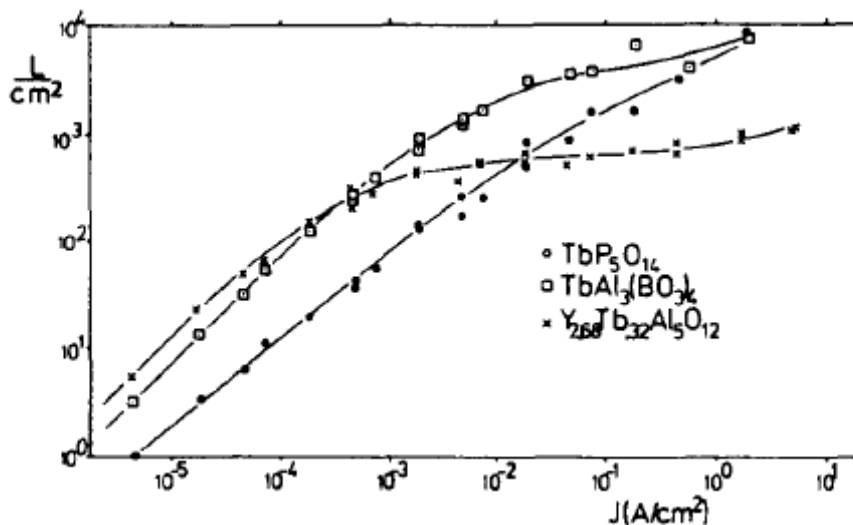


Рис. 12. Поведение насыщения $\text{Tb}^{3+} {}^5\text{D}_4$ эмиссии. По результатам [50].

Рис. 12 дает такой пример [50]. Гранат с Tb^{3+} показывает эффект сильного насыщения, Tb^{3+} алюмоборат и особенно Tb^{3+} пентафосфат насыщаются значительно меньше. Насыщение в этих примерах объясняли следующим образом [50]: падающий пучок электронов поднимает Tb^{3+} ионы из основного состояния к возбужденным ${}^5\text{D}_3$ и ${}^5\text{D}_4$ состояниям, с которых они излучают. При высоких плотностях тока опустошается основное состояние, и возбуждение имеет место уже из ${}^5\text{D}_3$ или ${}^5\text{D}_4$ состояний. Взаимодействия между возбужденными ионами приводят к безызлучательным потерям: один из двух ионов теряет свою энергию, промотируя другой на более высокое состояние возбуждения (Оже-процесс). Это подтверждает то, что высокая концентрация активатора приводит к малому эффекту насыщения.

В других материалах есть и другие объяснения явлений насыщения [51]. Для алюминатов, активированных Eu^{2+} , деградация люминесценции происходит из-за увеличенного самопоглощения эмиссии; для $\text{Y}_2\text{SiO}_5\text{-Ce}^{3+}$ уменьшается поток энергии к активаторам. Все это показывает, что редкоземельно активированные металлические оксиды показывают все типы потерь при высоких плотностях тока.

Интересно отметить, что нагревание электронно-лучевого фосфора может быть уменьшено при использовании вместо стеклянного основания слой граната $Y_3Al_5O_{12}$ в качестве подложки. Лучшая тепловая проводимость такого слоя позволяет использование более высоких плотностей тока [52].

Возможная комбинация фосфоров для проекционного цветного телевидения - $Y_2O_3-Eu^{3+}$ (красный), $Gd_2O_2S-Tb^{3+}$ (зеленый) и (синий) $ZnS-Ag$. Однако окисульфид показывает насыщение. Лучше выбрать, поэтому, $Y_3Al_5O_{12}-Tb^{3+}$ или $Y_2SiO_5-Tb^{3+}$ [53].

4.2 Фосфоры рентгеновских аппаратов

Как примеры фосфоров рентгеновских аппаратов с редкоземельной острой линейной эмиссией обращаем Ваше внимание на работу [6]. Существуют также рентгеновские фосфоры с эмиссией от Eu^{2+} иона. С этой люминесценцией мы столкнемся в § 4.3.

4.3. Ламповые фосфоры

В 1974 было показано, что классический ламповый фосфор $Ca_5(PO_4)_3(F,Cl):Sb^{3+}, Mn^{2+}$ может быть успешно заменен смесью трех фосфоров с эмиссией в узких синей, зеленой и красной областях спектра [54, 55]. Не только эффективность, но также и цветовое представление можно было улучшать таким образом. Фосфоры, применяемые в настоящее время [49, 54]:

Красный: $Y_2O_3-Eu^{3+}$ (см. также § 4.1). Возбуждение - поглощение с переходом в полосу переноса заряда Eu^{3+} иона, разрешенный переход приблизительно на 250 нм. Из этого состояния Eu^{3+} ион релаксирует к испускающим 5D_J состояниям. Из-за кросс-релаксации происходит только красная эмиссия с 5D_0 .

Зеленый: $CeMgAl_{11}O_{19}-Tb^{3+}$. Возбуждение - с разрешенным $4f-5d$ переходом Ce^{3+} (приблизительно на 250 нм). Возбужденное состояние Ce^{3+} иона сильно релаксирует, так, что никакого $Ce^{3+} - Ce^{3+}$ переноса не происходит (как описано выше для $CaWO_4$). Однако никакой Ce^{3+} эмиссии не происходит потому, что слишком много Tb^{3+} добавлено (~ 35 % мольн.), так что полностью идет перенос $Ce^{3+} - Tb^{3+}$ [56]. Наконец, происходит зеленая эмиссия с $^5D_4 Tb^{3+}$.

Синий: $BaMg_2Al_{16}O_{27}-Eu^{2+}$. Синяя эмиссия Eu^{2+} иона не является эмиссией острой линии в пределах $4f^7$ конфигурации Eu^{2+} иона, это межконфигурационный $4f^6 5d \rightarrow 4f^7$ переход. Это - разрешенный переход. Эмиссия состоит из полосы, которая является довольно узкой. Этот тип люминесценции рассматривали в начале данной статьи, используя рис. 1. Однако в данном случае Стоксовский сдвиг относительно мал, приводя к высокой эффективности при комнатной температуре, и высока температура теплового тушения. Рис 13 показывает, наконец, спектр эмиссии трехцветной лампы.

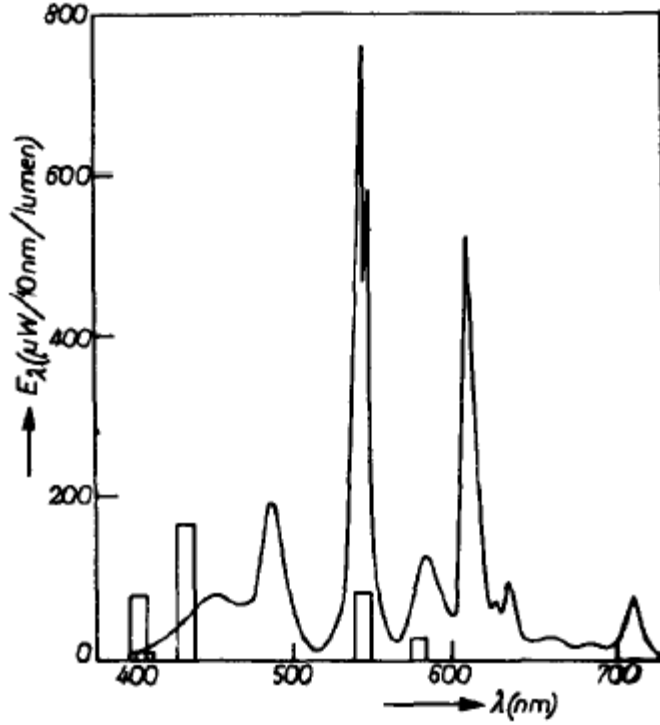
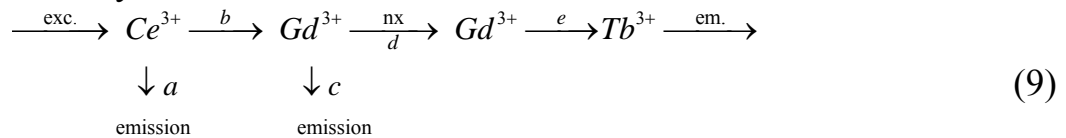


Рис. 13. Спектр эмиссии люминесцентной трехцветной лампы. Блоки относятся к линиям ртути. Eu^{2+} пики эмиссии около 450 нм, Tb^{3+} эмиссия имеет несколько линий (самая сильная на 545 нм), а Eu^{3+} эмиссия ответственна за все линии при $\lambda > 600$ нм. По данным [54].

Все эти фосфоры очень устойчивы, что является большим преимуществом для производителей ламп. Еще более устойчивы - фосфоры на основе соединений гадолиния. Хотя многие случаи уже были обсуждены в литературе, лучшие примеры - $\text{GdB}_3\text{O}_6\text{-Bi}^{3+}$, Tb^{3+} [57], $\text{GdMgB}_5\text{O}_{10}\text{-Ce}^{3+}$, Tb^{3+} [58] и $\text{GdMgB}_5\text{O}_{10}\text{-Ce}^{3+}$, Mn^{2+} [58, 59]. Последние два применяют в лампах. Фосфор $\text{GdMgB}_5\text{O}_{10}\text{-Ce}^{3+}$, Tb^{3+} , Mn^{2+} даёт зеленую (Tb^{3+}) и красную (Mn^{2+}) эмиссию [59]. Ионы Bi^{3+} и Ce^{3+} используются как сенситизаторы, тогда как Tb^{3+} и Mn^{2+} являются акти-ваторами (рис. 14).

Несколько процессов переноса в ур. (8) были недавно исследованы. Для $\text{GdMgB}_5\text{O}_{10}\text{-Ce}^{3+}$, Tb^{3+} были получены скорости этих процессов [58]. Результаты следующие:



- a: $P_{\text{rad}}(\text{Ce}^{3+}) \sim 10^7 \text{ s}^{-1}$ b: $P(\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Gd}^{3+}) \sim 10^9 \text{ s}^{-1}$
 c: $P_{\text{rad}}(\text{Gd}^{3+}) \sim 5 \times 10^2 \text{ s}^{-1}$ d: $P(\text{Gd}^{3+} \rightarrow \text{Gd}^{3+}) \sim 10^7 \text{ s}^{-1}$
 e: $P(\text{Gd}^{3+} \rightarrow \text{Tb}^{3+}) \sim 4 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$.

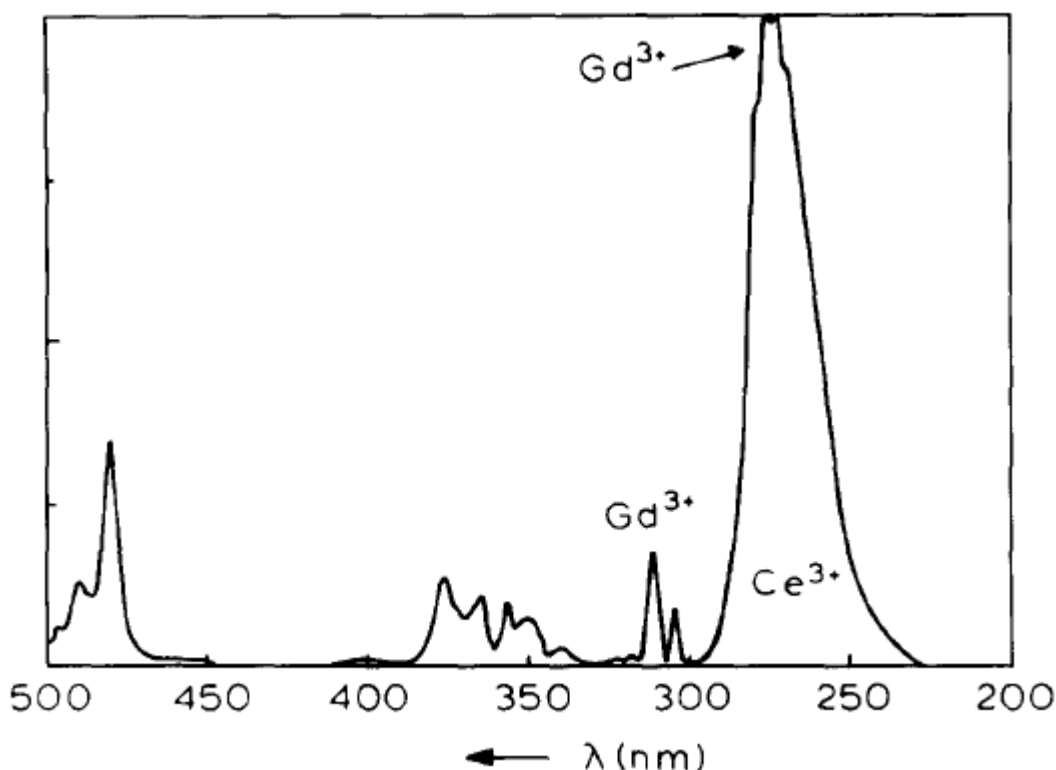


Рис. 14. Спектр возбуждения для $\text{Tb}^{3+} {}^5\text{D}_4$ эмиссии в $\text{GdB}_3\text{O}_6\text{-Ce, Tb}$ при 300 К. Рядом с линиями возбуждения Tb^{3+} (при $\lambda > 325$ нм), мы наблюдаем особенности возбуждения Gd^{3+} , а также Ce^{3+} . По данным [57].

Поскольку $b \gg a$, Ce^{3+} ион передает энергию к Gd^{3+} и фактически не испускает сам. Поскольку $d \gg c$, то энергия мигрирует по Gd^{3+} ионам. Поскольку $d \approx e$, то миграция не является ограниченной диффузией, как в случае Eu^{3+} и Tb^{3+} .

Неравенство $b \gg a$ не всегда приводит к сенсibilизации. Если мы используем Bi^{3+} вместо Ce^{3+} как сенсibilизатор в $\text{GdMgB}_5\text{O}_{10}$, то это успешно только при 4.2 К. При комнатной температуре b все еще больше, чем скорость a , но скорость обратного переноса ($\text{Gd}^{3+} \rightarrow \text{Bi}^{3+}$) имеет теперь тот же самый порядок величины, как и скорость b , так, что энергия не остается в подрешетке Gd^{3+} , а проявляет тенденцию перескочить обратно к сенсibilизатору. То же самое наблюдалось для Ce^{3+} в LiGdF_4 [60]. Все это можно объяснить, вспомнив, что скорость передачи b может быть высокой лишь, если релаксированное возбужденное состояние сенсibilизатора совпадает с уровнями возбужденного состояния Gd^{3+} . Если дело обстоит не так, или если это зависит от температуры, то сенсibilизация больше не эффективна.

Достаточно удивительно, но даже $\text{Pr}^{3+} (4f^2)$ может служить сенсibilизатором, если условия благоприятны [61]. $4f^2$ конфигурация приводит к большому количеству уровней энергии до 23000 см^{-1} . Затем есть промежуток до 47000 см^{-1} , где расположен самый высокий уровень ${}^1\text{S}_0$. В некоторых соединениях воз-

бужденная $4f\ 5d$ конфигурация - имеет такую энергию, что скорость передачи от Pr^{3+} ($4f\ 5d$) к Gd превышает скорость релаксации от $4f\ 5d$ к $4f^2$ конфигурации. Пример был дан De Hair, а именно, $\text{BaY}_4\text{Si}_5\text{O}_{17}$ [62].

До сих пор механизм взаимодействия для сенсibilизации Gd^{3+} не ясен. Из доступных результатов следует, что обмен вероятно играет важную роль.

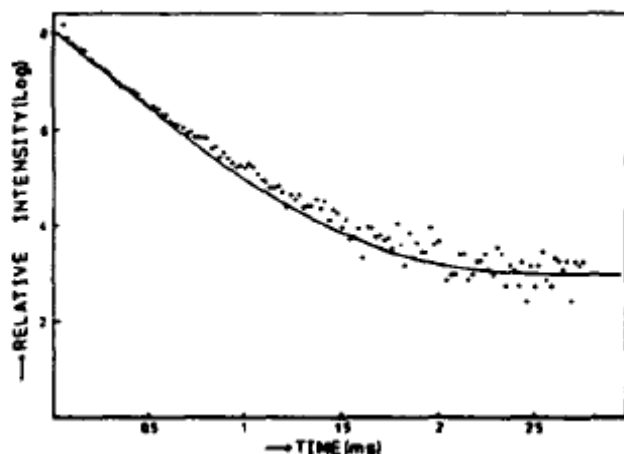


Рис. 15. Кривая затухания эмиссии Gd^{3+} для $\text{GdB}_3\text{O}_6\text{-Bi}$, Tb при 230 К. Сплошная кривая - кривая одноэкспоненциальной подгонки, включающая поправку на фон. По данным работы [63].

После сенсibilизации мы теперь вернемся к миграции. Для GdB_3O_6 [63] и GdF_3 [64] показано, что миграция очень быстрая. Кривая затухания Gd^{3+} - экспоненциальная, следующая ур. (3) (см. Рис. 15). Расстояние, на которое энергия возбуждения Gd^{3+} может быть перенесена от Gd^{3+} к Gd^{3+} , было получено химическим экспериментом, а именно, исследуя влияние разбавления Gd^{3+} подрешетки ионами Y^{3+} на свойства люминесценции [65]. Ясно, что посредническая роль подрешетки Gd^{3+} в полном процессе переноса энергии, задается ур. (8) и исчезнет, если Gd^{3+} концентрация станет все ниже и ниже. Из этих исследований расстояние, на которое энергия возбуждения может быть перенесена от Gd^{3+} к Gd^{3+} , как было найдено, составило 5.0 Å во фторидах и в соединениях, где Gd^{3+} ион занимает центросимметричные узлы. В оксидах без центросимметричных узлов это расстояние больше, а именно, 6.5 Å. Первое расстояние можно рассматривать, как диапазон передачи обменным взаимодействием, а последнее немного больший из-за дополнительного эффекта мультипольного взаимодействия.

То, что обменное взаимодействие играет важную роль в Gd^{3+} миграции энергии, показали для LiGdF_4 совершенно иным способом [60]. Отношение скоростей передачи для Gd^{3+} к самому близкому и к следующим ближайшим Gd^{3+} соседям было настолько большими, что перенос одним только мультипольным взаимодействием невозможен, так что Gd^{3+} - Gd^{3+} перенос был установлен как в существенной степени обменный.

Наконец, мы приходим к процессам захвата [е в ур. (9)]. Захват является наиболее эффективным для тех ионов, которые имеют полосу разрешенного поглощения в резонансе с Gd^{3+} возбужденными уровнями. Это было показано, изучая большое количество потенциальных ионов ловушек в $GdAlO_3$ [66]. Имеет место последовательность увеличения скорости захвата в ряду Er^{3+} , Tm^{3+} , Dy^{3+} , Sm^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+} , Cr^{3+} . Первые четыре иона имеют в наличии только уровни $4f^n$ -конфигурации в спектральном диапазоне, где расположена Gd^{3+} эмиссия. Присутствие трех других ионов, а именно, Eu^{3+} , Tb^{3+} и Cr^{3+} показывают высокую скорость захвата. Они имеют более или менее разрешенные переходы поглощения, подходящие к Gd^{3+} эмиссии: в случае Eu^{3+} разрешенный переход в полосу переноса заряда перекрывается с Gd^{3+} эмиссией, а именно, с ее хвостом; в случае Tb^{3+} запрещенный по спину $4f \rightarrow 5d$ переход совпадает с Gd^{3+} эмиссией; в случае Cr^{3+} переход в полосу переноса заряда перекрывается с Gd^{3+} эмиссией (сравним третий и четвертый случай в Таблице I). Cr^{3+} ион - очень эффективен, как ловушка, так что его эмиссия всегда наблюдается в образцах $GdAlO_3$, даже если они легированы только редкоземельными ионами. Очень малое количество Cr^{3+} , присутствующее в исходном алюминиевом гидроксиде в виде примеси, всегда в состоянии захватывать, по крайней мере, часть энергии миграции возбуждения. Поэтому процесс захвата может быть разумно понят из классической теории переноса энергии, как предлагали Förster и Dexter [2].

5. ИЛЛЮСТРАЦИЯ ВСЕХ ТИПОВ ТЕОРЕТИЧЕСКИХ МОДЕЛЕЙ: ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ Bi^{3+} ИОНА

Люминесценция Bi^{3+} иона - очень подходящая тема, чтобы проиллюстрировать некоторые существующие модели, используемые для объяснения свойств люминесценции. Это - следствие того факта, что свойства люминесценции Bi^{3+} очень широко разнообразны, в зависимости от структуры и состава среды для этого иона. Сначала мы рассмотрим разбавленные системы, то есть, активированные висмутом решетки матриц, а затем концентрированные системы, то есть, соединения висмута.

5.1. Разбавленные системы

Схема уровней энергии Bi^{3+} иона с $6s^2$ конфигурацией обсуждалась многократно [25, 67, 68] и дана здесь без дальнейшего обсуждения (см. рис. 16). Эмиссия происходит из-за перехода $^3P_{1,0} \rightarrow ^1S_0$, где правило отбора по спину снято спин-орбитальным связыванием. При низких температурах обычно преобладает $^3P_0 \rightarrow ^1S_0$ переход, при более высоких температурах $^3P_1 \rightarrow ^1S_0$ переход. Возбуждение происходит с $^1S_0 \rightarrow ^3P_1$, 1P_1 переходами, которые имеют высокую силу поглощения.

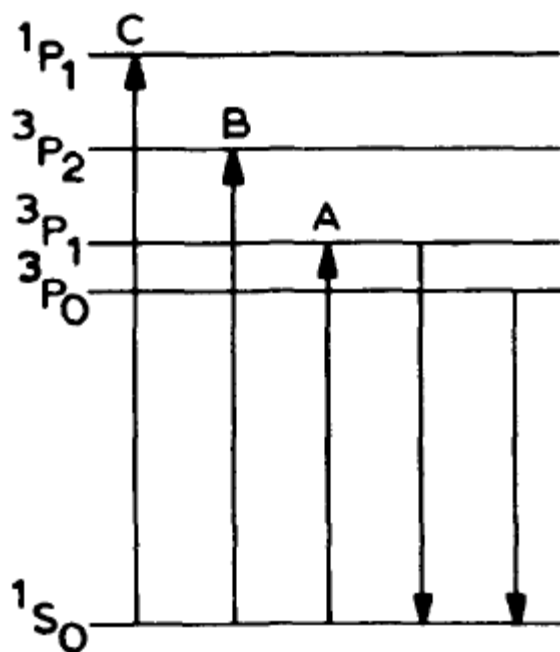


Рис. 16. Диаграмма уровней энергии для s^2 ионов.

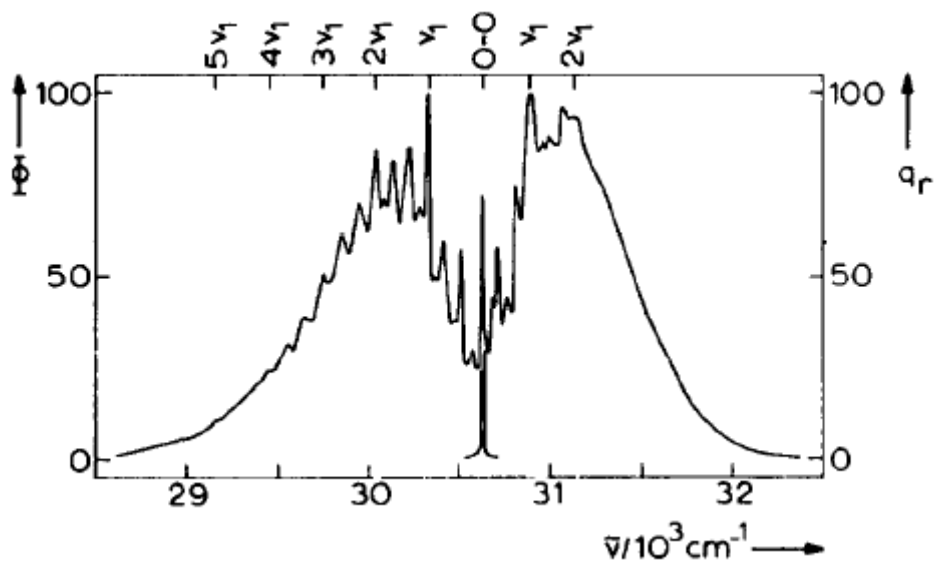
Одна из поразительных особенностей Bi^{3+} иона - то, что Стоксовский сдвиг для его эмиссии зависит драматичным образом от выбора решетки матрицы [69, 70]. Это иллюстрировано в Таблице II. Стоксовский сдвиг изменяется свыше, чем на один порядок величины. Рис. 1 показывает, что релаксация возбужденного состояния Bi^{3+} иона должна сильно зависеть от среды Bi^{3+} иона, чтобы объяснить результаты в Таблице II. Это имеет также свои последствия для формы спектров. На рис. 17 мы представляем спектры люминесценции при 4.2 К для $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6\text{-Bi}^{3+}$ [71] и $\text{Bi}_2\text{Ge}_3\text{O}_9$ [72], как иллюстрирующий пример. Первый типичен для малого Стоксовского сдвига, последний - для большого Стоксовского сдвига.

Таблица II. Стоксовский сдвиг (в cm^{-1}) Bi^{3+} люминесценция в нескольких решетках матриц (данные из работ [69, 71, 75]).

Host lattice	Activator	Stokes shift (cm^{-1})
$\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6$	Bi^{3+}	1 000
CaO	Bi^{3+}	3 000
CaSb_2O_6	Bi^{3+}	9 000
La_2O_3	Bi^{3+}	11 000
La_2SO_6	Bi^{3+}	11 000
	$\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$	18 000
LaPO_4	Bi^{3+}	19 000
	$\text{Bi}_2\text{Ge}_3\text{O}_9$	20 000

Рассмотрим сначала случай $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6\text{-Bi}^{3+}$. Такая ситуация наблюдалась приблизительно для десятка решеток матриц [25]. Свойства люминесценции этого типа показывают, что значение Δg (рис. 1) является малым, так что люминесценция Bi^{3+} в этих решетках имеет некоторое подобие с редкоземельными ионами. Фактически спектры показывают острую линию чисто электронной природы (0-0 на рис. 17; нуль-фононная линия). Это напоминает острые линии в спектрах редкоземельных ионов. Присутствие других линий на рис. 17 происходит из-за связывания с колебаниями [71] и указывает, что Δg в случае $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6\text{-Bi}^{3+}$ больше, чем в случае редкоземельных ионов (где оно фактически недалеко от нуля). Тем не менее, температурное тушение Bi^{3+} люминесценции в этих случаях происходит при высоких температурах, а миграция энергии среди Bi^{3+} ионов начинается при низких Bi^{3+} концентрациях [17, 25]. Это типично для случая маленького сдвига (Δg мало). Наблюдается это, если Bi^{3+} занимает относительно малые шестикратно координируемые узлы.

Случай большого сдвига (Δg большой) сопоставим со случаем люминесценции вольфрамата (см. выше). Большое значение Δg приводит к широким диапазонам частот в спектрах и большим Стоксовским сдвигам. Часто тепловое тушение появляется уже ниже комнатной температуры. Характерные примеры - $\text{LaPO}_4\text{-Bi}^{3+}$ [73], $\text{Bi}_2\text{Ge}_3\text{O}_9$ [72] и $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ [74], все они со Стоксовским сдвигом приблизительно 20000 см^{-1} . Этот большой Стоксовский сдвиг был приписан свободной и асимметричной координации [25, 75]. В любом случае разница в химической связи между основным и возбужденным состояниями должна быть большой. Было предположение, что специфические эффекты связывания в основном состоянии из-за $6s^2$ конфигурации теряются в возбужденной $6s6p$ конфигурации [75]. Мы заключаем, что случай большого сдвига для Bi^{3+} сопоставим с классическим фосфором (таким, как CaWO_4), тогда как случай малого сдвига напоминает редкоземельные ионы.



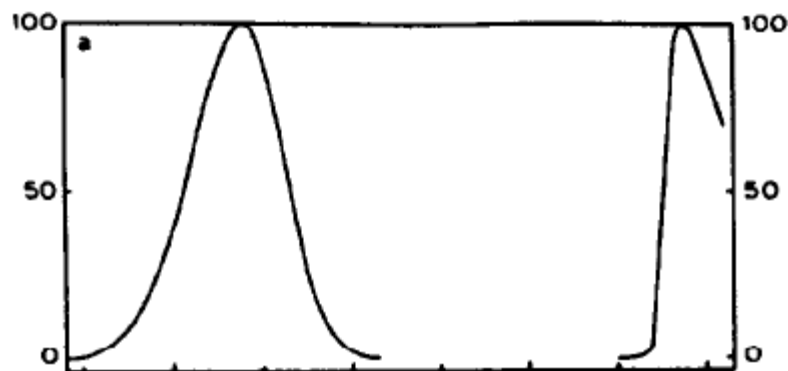


Рис. 17. Верх: Спектры эмиссия и возбуждения люминесценции $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6\text{-Bi}^{3+}$ при 4.2 К. 0-0 указывает нуль-фононную линию, колебательные линии помечены согласно прогрессии по ν_1 (по данным [71]). Низ: То же самое для $\text{Bi}_2\text{Ge}_3\text{O}_9$ (по данным [72]). Заметим большую разницу между этими двумя случаями (см. также текст).

Люминесценцию важного люминесцентного материала $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ [74] нельзя, поэтому, рассматривать, как подобное полупроводнику явление, а как люминесцентный процесс, который имеет место с тем же самым характерным Bi^{3+} ионом как и тот, который был возбужден. Перенос энергии между Bi^{3+} ионами не происходит по тем же самым причинам, как в случае CaWO_4 . Это также является причиной, почему $\text{Bi}_2\text{Ge}_3\text{O}_9$ и $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ обсуждаются в данной главе.

Bi^{3+} люминесценция с малым сдвигом используется для сенсibilизирования Gd^{3+} подрешетки в Gd^{3+} фосфорах, обсужденных выше. Bi^{3+} люминесценция с большим сдвигом применяется в таком материале, как $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ (BGO) [74].

5.2. Концентрированные системы

Интересная тема в люминесценции соединений висмута - то, что мы можем различить три ситуации, которые являются полностью разными [25]. Они схематично представлены на рис. 18.

а. Если решеточное релаксирование возбужденного состояния Bi^{3+} иона является очень большим, то возбуждение и эмиссия происходят на одном и том же Bi^{3+} ионе (рис. 18а). Это следует из того факта, что после релаксации возбужденный ион находится вдали от резонанса с ионами в основном состоянии (см. выше). Поскольку энергия возбуждения остается на возбужденном Bi^{3+} ионе, то этот случай можно рассмотреть как случай изолированного иона. По этой причине был анализ в главе 5.1. Примеры - $\text{LaPO}_4\text{-Bi}$ или $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$.

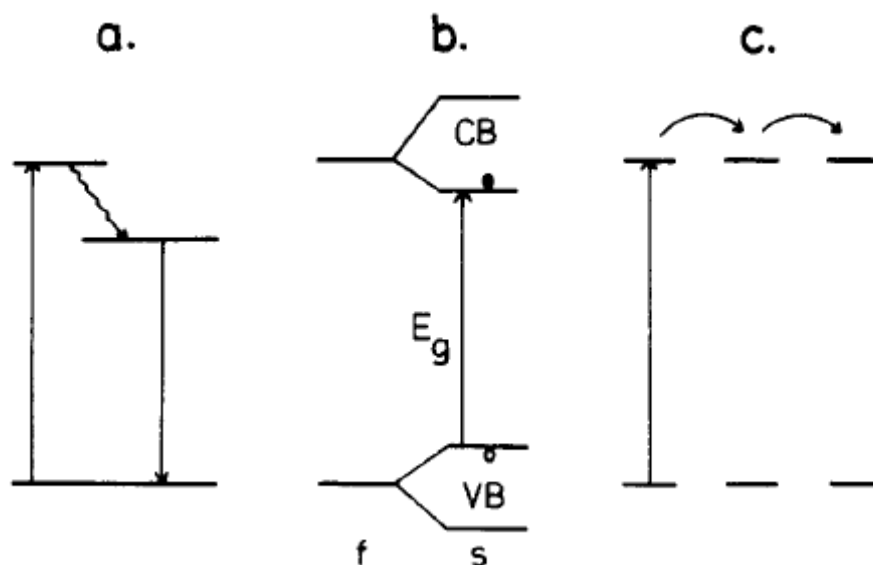


Рис. 18. Схематичные диаграммы уровней энергии в соединениях висмута. (а) сильная релаксация после возбуждения, приводящая к эмиссии с того же самого иона, (б) перекрытие волновых функций приводит к формированию полос энергии; f: свободный ион; s: твердое тело; VB: валентная зона; CB: зона проводимости; E_g : зонная щель, возбуждение в которой создает свободные носители заряда, (с) слабая релаксация при незначительном перекрытии волновых функций: энергия возбуждения мигрирует по ионам висмута.

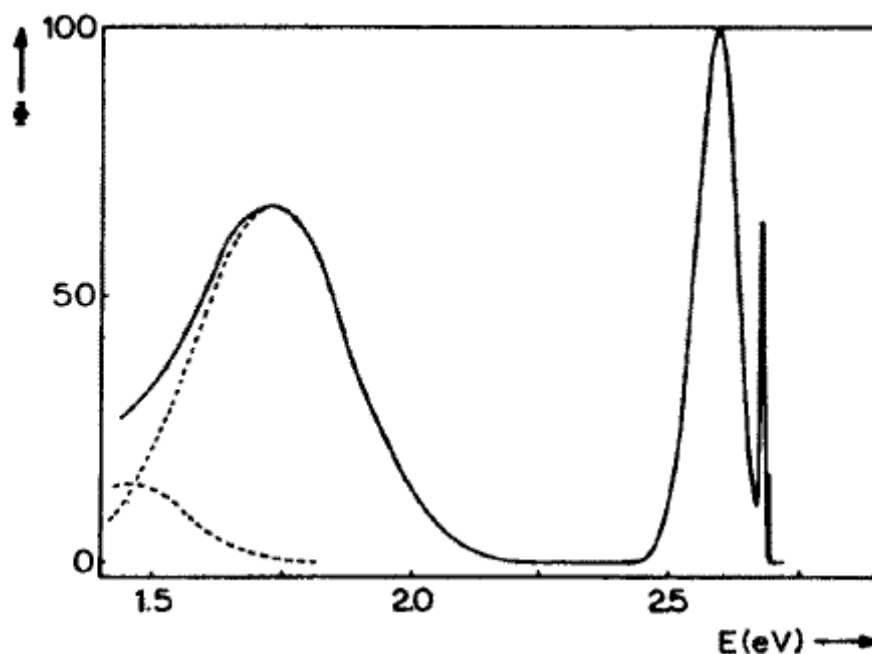


Рис. 19. Спектр эмиссии $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$ при 4.2К. Люминесценция из-за экситонной рекомбинации в области 2.5 - 2.7 eV, люминесценция из-за рекомбинации на глубоких центрах около 1.75 eV. По данным работы [76].

б. Если релаксация решетки более слабая, чем сила взаимодействия между Bi^{3+} ионами, то есть, если Bi^{3+} волновые функции показывают значительное перекрывание, то люминесцентные свойства следует описывать, используя полупроводниковую модель (рис. 18b). Оптическое возбуждение приводит к созданию свободных носителей заряда (фотопроводимость). Они могут повторно объединяться по-разному, например, рекомбинация свободных экситонов, рекомбинация связанных экситонов и рекомбинация на глубоком центре. Рис. 19 дает пример: $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$ [76]. В этом соединении данные виды рекомбинации наблюдались как излучательные переходы. Так как полупроводники не являются целью этой статьи, то мы не будем обсуждать этот случай дальше. Интересно отметить, что в случае рис. 18a эффект локализации преобладает, тогда как в случае рис. 18b преобладает эффект делокализации.

с. Если эффект релаксации, так же как эффекты взаимодействия, слабый, то мы имеем ситуацию, которая напоминает ситуацию свободного иона ближе, чем две предыдущих возможности. Рис. 18c дает схематичное представление. Теперь существует высокая вероятность для миграции энергии передачей ее между Bi^{3+} ионами. Это происходит электрическим диполь-дипольным взаимодействием. В противоположность случаю полупроводников не формируется никаких свободных носителей заряда. Фактически эта ситуация очень напоминает ситуацию концентрированных редкоземельных систем (см. выше). Мы представим здесь два примера.

При возбуждении $\text{Cs}_2\text{NaBiCl}_6$ собственные Bi^{3+} ионы приводят к дефектной эмиссии, вероятно на Bi^{3+} ионах рядом с примесями или некоторым количеством собственных дефектов решетки [17]. Эффективная передача энергии между Bi^{3+} ионами возможна потому, что взаимодействие сильное (разрешены электрические дипольные переходы), а спектральное перекрывание существенное (малый Стоксовский сдвиг).

Для $\text{Y}_{1-x}\text{Bi}_x\text{Al}_3\text{B}_4\text{O}_{12}$ миграция начинается уже при $x = 0.005$, причем индивидуальные шаги переноса возможны дальше, чем на 35 Å (значения при 300 K; [26]). Скорости переноса были получены и даны на рис. 20 [77]. Возбуждение изолированного Bi^{3+} иона на $^3\text{P}_1$ уровень приводит к безызлучательному затуханию к $^3\text{P}_0$ уровню (это более вероятно, чем излучательное затухание к $^1\text{S}_0$), со-проводясь излучательным затуханием от $^3\text{P}_0$ до $^1\text{S}_0$. Однако если Bi^{3+} ион имеет ближайших соседей, то происходит передача $\text{Bi}^{3+} (^3\text{P}_1) + \text{Bi}^{3+} (^1\text{S}_0) \rightarrow \text{Bi}^{3+} (^1\text{S}_0) + \text{Bi}^{3+} (^3\text{P}_1)$, потому что скорость её больше, чем скорость безызлучательных $^3\text{P}_1 \rightarrow ^3\text{P}_0$ переходов.

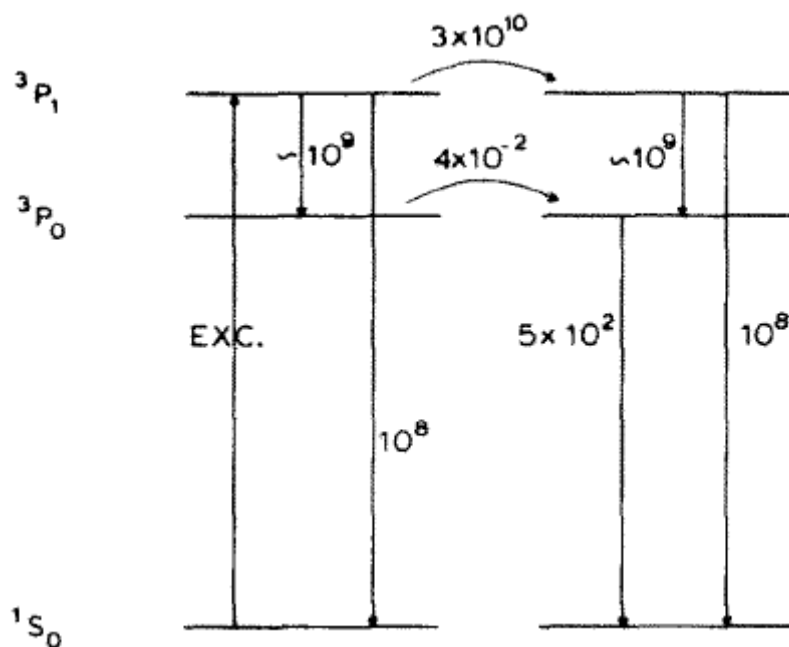


Рис. 20. Скорости затухания и переноса для Bi^{3+} в $\text{YAl}_3\text{B}_4\text{O}_{12}$.

Мы заключаем, что люминесценция Bi^{3+} ионов - сильно зависит от кристаллической структуры и от химического состава решетки матрицы. Это может быть описано грубыми моделями, но есть масса деталей, которые еще не поняты. Эти модели охватывают целый ряд моделей, рассмотренных в параграфах 2 и 3 этой статьи. Наконец, интересно отметить, что люминесценция Sb^{3+} ион ($5s^2$) всегда имеет тип большого сдвига, насколько нам известно [7, 78].

6. ОСОБЫЙ СЛУЧАЙ: BaF_2

Недавно был проявлен некоторый интерес к возможному приложению BaF_2 как материала сцинтиллятора (обнаружение гамма-лучей). Кристаллы BaF_2 показывают люминесценцию на 220 нм с очень коротким временем затухания, а именно, 600 нсек. Это короткое время затухания предлагает возможность хорошего временного разрешения [79-81].

Люминесценция данного материала имеет существенно иной тип, чем обсужденные выше. Его природа была разгадана российскими исследователями [82, 83].

Они показали, что энергия приблизительно с 10 eV возбуждает анионные экситоны. При аннигиляции эти анионные экситоны проявляют эмиссию приблизительно на 4.1 eV (300 нм). Энергия приблизительно с 18 eV возбуждает катионные экситоны. Они аннигилируют не простым способом, а так называемым перекрестным переходом: электрон прыгает с иона F^- (2p-орбиталь) к дырке в 5p орбитали Ba^{2+} . Это сопровождается эмиссией приблизительно на 5.7 eV (220 нм) и более слабой эмиссией с еще более высокой энергией.

Поскольку разность энергии между 2p (F^-) и 5p (Ba^{2+}) энергетическими полосами меньше, чем межзонная щель (~ 10 eV), то соответствующий переход наблюдается, как часть собственной эмиссии BaF_2 . 220 нм эмиссия не показывает фактически никакого температурного тушения до комнатной температуры, 300 нм эмиссия - по большей части, тушится при комнатной температуре.

7. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Доступен ряд физических моделей для объяснения люминесцентных свойств материалов. Существует большая разница между ионами, которые подвергаются значительной релаксации в возбужденном состоянии (например, Sb^{3+} , WO_4^{2-}) и теми, которые не подвергнуты (трехвалентные редкоземельные ионы). Это, кажется, вполне удовлетворительной ситуацией. Однако почему люминесцентные свойства изменяются так решительно с изменениями в кристаллической структуре и с химическим составом, понято менее хорошо.

Это не удивительно, так как малые изменения возбужденного состояния относительно основного состояния могут иметь важные последствия. Это означает, что поиск новых и эффективных люминесцентных материалов можно вести, руководствуясь теорией, но также и то, что необходимо исследовать некоторые системы для получения материалов с оптимальными свойствами. Это означает также, что нельзя исключать, что ещё более лучшие материалы будут найдены в будущем. Фактически это - урок десятилетней истории изучения и исследования люминесцентных материалов.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 B. DiBartolo (ed.), Luminescence of Inorganic Solids, Plenum Press, New York, 1978.
- 2 B. DiBartolo (ed.), Radiationless Processes, Plenum Press, New York, 1980.
- 3 B. DiBartolo (ed.), Energy Transfer Processes in Condensed Matter, Plenum Press, New York, 1984
- 4 B. DiBartolo (ed.), Spectroscopy of Solid-State Laser-Type Materials, Plenum Press, New York, 1986
- 5 K.A. Gschneidner, Jr. and L. Eyring (eds.), Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, North Holland Publ. Comp., Amsterdam, 1979, volumes 3 and 4.
- 6 L.H. Brixner, Mater. Chem. Phys., this issue
- 7 See e.g. K.H. Butler, Fluorescent Lamp Phosphors, Pennsylvania State University Press, University Park, 1980
- 8 A. Bril, in Kallman and Spruch (eds.), Luminescence of Organic and Inorganic Materials, Wiley, New York, 1962, p. 479.

- 9 D. Curie, in B. DiBartolo (ed.), Optical Properties of Ions in Solids, Plenum Press, New York, 1975, p. 71.
- 10 G.F. Imbusch, in M.D. Lumb (ed.), Luminescence Spectroscopy, Academic Press, New York, 1978, Chapter I.
- 11 C.W. Struck and W.H. Fonger, J. Luminescence, **10** (1975) 1.
- 12 G. Blasse, Structure and Bonding, **42** (1980) 1.
- 13 G. Blasse and A. Bril, J. Luminescence, **3** (1970) 109.
- 14 W.A.J.A. van der Poel, M. Noort, J. Herbach, C.J.M. Coremans and J.H. van der Waals, Chem. Phys. Lett., **103** (1984) 245;
C.J.M. Coremans, J.H. van der Waals, J. Konijnenberg, A.H. Huizer and C.A.G.O. Varma, Chem. Phys. Lett., **125** (1986) 514.
- 15 See e.g. G. Blasse, p. 251 in ref.[3].
- 16 T.F. Soules, R.L. Bateman, R.A. Hewes and E.R. Kreidler, Phys. Rev., **B7** (1973) 1657.
- 17 R.C. Powell and G. Blasse, Structure and Bonding, **42**, (1980) 43.
- 18 W.T. Carnall, Chapter 24 in ref.[5].
- 19 G. Blasse, Chapter 34 in ref.[5].
- 20 G. Blasse, p. 457 in ref.[1]
- 21 G.F. Imbusch and R. Kopelman in W.M. Yen and P.M. Selzer (eds.), Laser Spectroscopy of Solids, Springer Verlag, Berlin, 1981, Chapter 1.
- 22 See e.g. F. Kellendonk and G. Blasse, J. Phys. Chem. Solids, **43** (1982) 481.
- 23 G. Blasse and N. Sabbatini, Mater. Chem. Phys., this issue
- 24 A. Bril and C.D.J.C. de Laat, Electrochem. Techn., **4** (1966) 21.
- 25 G. Blasse, Rev. Inorg. Chem., **5** (1983) 319.
- 26 G. Blasse, Philips Res. Repts, **24** (1969) 131.
- 27 F. Auzel, p. 213 in ref.[2]
- 28 G. Blasse and F. Zonnevrijle, Reel. Trav. Chim. Pays-Bas, **101** (1982) 434.
- 29 A. Bril, W.L. Wanmaker and J.W. ter Vrugt, J. Electrochem. Soc., **115** (1968) 776.
- 30 M.J.J. Lammers, H.C.G. Verhaar and G. Blasse, Mater. Chem. Phys., **16** (1987) 63.
- 31 P.A.M. Berdowski, M.J.J. Lammers and G. Blasse, J. Chem. Phys., **83** (1985) 476.
- 32 L.G. Van Uitert in P. Goldberg (ed.), Luminescence of Inorganic Solids, Academic Press, New York, 1966, Chapter 9.
- 33 D.L. Huber in W.M. Yen and P.M. Selzer (eds.) Laser Spectroscopy of Solids, Springer Verlag, Berlin, 1981, Chapter 3.
- 34 M. Inokuti and F. Hirayama, J. Chem. Phys., **43** (1965) 1978.
- 35 B. Movaghar, G.W. Sauer and D. Wiirtz, J. Stat. Phys., **27** (1982) 473.
- 36 F. Kellendonk and G. Blasse, J. Chem. Phys., **75** (1981) 561.
- 37 P.A.M. Berdowski, M. Buijs and G. Blasse, J. Physique, **46** (1985) C7, 31.
- 38 P.A.M. Berdowski and G. Blasse, J. Luminescence, **29** (1984) 243.

- 39 M. Buijs and G. Blasse, Chem. Phys. Lett., **43** (1985) 384, J. Luminescence, **34** (1986) 263.
- 40 G. Blasse, Reel. Trav. Chim. Pays-Bas, **105** (1986) 143.
- 41 M. Buijs, J.P.M. van Vliet and G. Blasse, J. Luminescence, **34**, (1986) 213.
- 42 P.A.M. Berdowski, J. van Herk, L. Jansen and G. Blasse, Phys. Stat. Sol.(b), **125** (1984) 387; J. Luminescence, **34** (1985) 9.
- 43 M.F. Joubert, B. Jacquier, R. Moncorge' and G. Boulon, J. Phys. (Paris), **43** (1982) 893.
- 44 G. Blasse, J. Luminescence, **14** (1976) 231.
- 45 J.Th.W. de Hair, J. Luminescence, **18/19** (1979) 797.
- 46 J.Th.W. de Hair and W.L. Konijnendijk, J. Electrochem. Soc, **127** (1980) 161.
- 47 G. Blasse, H.S. Kiliaan and A.J. de Vries, J. Less-Common Metals, in press
- 48 G. Blasse, Phys. Stat. Sol.(a), **73** (1982) 205.
- 49 B.J.M. Smets, Mater. Chem. Phys., this issue
- 50 W.F. van der Weg, J.M. Robertson, W.K. Zwicker and Th.J.A. Popma, J. Luminescence, **24/25** (1981) 633.
- 51 D.B.M. Klaassen and D.M. de Leeuw, J. Luminescence, **31/32** (1984) 687.
- 52 J.M. Robertson and M.W. van Tol, Appl. Phys. Lett., **37** (1980) 471;
J.M. Robertson, M.W. van Tol, W.H. Smits and J.P.H. Heynen, Philips J. Res., **36** (1981) 15.
- 53 See e.g. K. Ohno and T. Abe, J. Electrochem. Soc, **133** (1986) 628.
- 54 J.M.P.J. Verstegen, D. Radielovic and L.E. Vrenken, J. Electrochem. Soc, **1217** (1974) 1627-
L.E. Vrenken, Ltg.Res. and Technol., **8** (1976) 4; **10**, (1978) 161.
- 55 R.G. Pappalardo, see ref.[4].
- 56 J.L. Sommerdijk and J.M.P.J. Verstegen, J. Luminescence, **9** (1974) 415.
- 57 Hao Zhiran and G. Blasse, Mater. Chem. Phys., **12** (1985) 257; J. Luminescence, **31/32** (1984) 847.
- 58 M. Leskela, M. Saakes and G. Blasse, Mater. Res. Bull., **19** (1984) 151.
- 59 J.Th.W. de Hair and J.T.C. van Kemenade, 3rd Int. Conf. Science and Technology of Light Sources, Toulouse, 1983, p. 54
- 60 H.S. Kiliaan, A. Meijerink and G. Blasse, J. Luminescence, **35**, (1986) 155
- 61 A.J. de Vries and G. Blasse, Mater. Res. Bull., **21**, (1986) 683.
- 62 J.Th.W. de Hair, J. Solid State Chem., **33** (1980) 33.
- 63 A.J. de Vries and G. Blasse, J. Physique, **46** (1985) C7, 109.
- 64 R. Mahlou, B. Jacquier and R. Moncorge in: B. Jezowska-Trzebiatowska (ed.), Rare Earth Spectroscopy, World Scientific, Singapore, 1985, p. 579
- 65 A.J. de Vries, H.S. Kiliaan and G. Blasse, J. Solid State Chem., in press
- 66 A.J. de Vries, W.J.J. Smeets and G. Blasse, to be published
- 67 A. Ranfagni, D. Mugnai, M. Bacci, G. Viliani and M.P. Fontana, Adv. Phys., **32** (1983) 823.
- 68 G. Boulon, see ref.[4].

- 69 G. Blasse and A.C. van der Steen, Solid State Comm., **31** (1979) 993.
- 70 D. Mugnai, A. Ranfagni, O. Pilla, G. Viliani and M. Montagna, Sol. State Comm., **35** (1980) 975.
- 71 A.C. van der Steen, Phys. Stat. Sol.(b), **100** (1980) 603.
- 72 C.W.M. Timmermans, O. Boen Ho and G. Blasse, Solid State Comm., **42** (1982) 505.
- 73 R. Moncorge, G. Boulon and J. Denis, J. Phys. C: Solid State Phys., **12** (1979) 1165.
- 74 F. Rogemond, C. Pedrini, B. Moine and G. Boulon, J. Luminescence, **33** (1985) 455.
- 75 C.W.M. Timmermans and G. Blasse, J. Solid State Chem., **52** (1984) 222.
- 76 C.W.M. Timmermans and G. Blasse, Phys. Stat. Sol.(b), **106** (1981) 647; J. Luminescence, **24/25** (1981) 75.
- 77 F. Kellendonk, T. van den Belt and G. Blasse, J. Chem. Phys., **76** (1982) 1194.
- 78 E.W.J.L. Oomen, W.M.A. Smit and G. Blasse, J. Phys. C: Sol. State Phys., **19** (1986) 3263.
- 79 M. Laval, M. Moszynski, R. Allemand, E. Cormoreche, P. Guinet, R. Odru and J. Vacher, Nucl. Instr. Meth., **206** (1983) 169.
80. P. Schotanus, C.W.E. van Eijck, R.W. Hollander and J. Pijpelink, Nucl. Instr. Meth., **A238** (1985) 564.
81. S. Kubota, M. Suzuki, J. Ruan, F. Shiraishi and Y. Takami, Nucl. Instr. Meth., **A242** (1986) 291.
82. Yu. M. Aleksandrov, V.N. Makhov, P.A. Rodnyi, T.I. Syreishchikova and M.N. Yakimenko, Sov. Phys. Solid State, **26** (1984) 1734.
83. Ya. A. Valbis, Z.A. Rachko and Ya. L. Yansons, JETP Lett., **42** (1985) 172.