

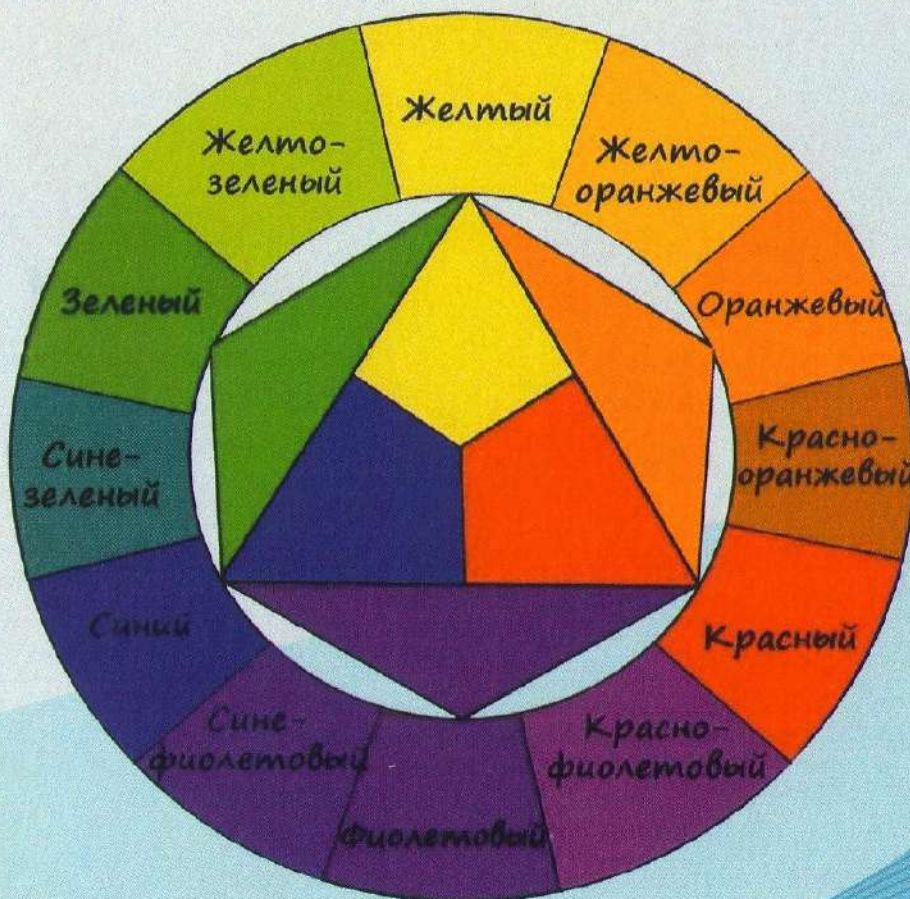


А. Н. Мурашкевич

# ТЕХНОЛОГИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ЛЮМИНОФОРОВ

В 2-х частях

Часть 1



Учреждение образования  
«БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ  
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

**А. Н. Мурашкевич**

# **ТЕХНОЛОГИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ЛЮМИНОФОРОВ**

**В 2-х частях**

**Часть 1**

*Допущено  
Министерством образования Республики Беларусь  
в качестве учебного пособия для студентов учреждений  
высшего образования по специальности «Химическая технология  
неорганических веществ, материалов и изделий»*

Минск 2021

УДК 661.143:621.38(075.8)  
ББК 35.20я73  
М91

**Р е ц е н з е н т ы :**

кафедра неорганической химии Белорусского государственного  
университета (кандидат химических наук, доцент,  
заведующий кафедрой *Е. И. Василевская*;  
доктор химических наук, профессор,  
профессор кафедры *Т. Н. Воробьева*);  
доктор химических наук, профессор, профессор кафедры  
проектирования информационно-компьютерных систем  
УО «Белорусский государственный университет  
информатики и радиоэлектроники» *И. В. Боднарь*

*Все права на данное издание защищены. Воспроизведение всей книги или  
ее части не может быть осуществлено без разрешения учреждения образо-  
вания «Белорусский государственный технологический университет».*

**Мурашкевич, А. Н.**

М91      Технология неорганических люминофоров : учеб. посо-  
бие для студентов специальности «Химическая технология  
неорганических веществ, материалов и изделий» : в 2 ч. /  
А. Н. Мурашкевич. – Минск : БГТУ, 2021. – Ч. 1. – 114 с.  
ISBN 978-985-530-894-3.

Учебное пособие состоит из двух частей. В первой части пособия  
приведена классификация, рассмотрены механизмы люминесценции,  
основные классы соединений, использующихся в качестве основы лю-  
минофоров, технология получения и свойства люминофоров.

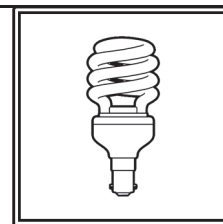
Предназначено для студентов специальности «Химическая техно-  
логия неорганических веществ, материалов и изделий», а также может  
использоваться магистрантами специальности «Электронные системы  
и технологии (Технология и оборудование для производства полупро-  
водников, материалов и приборов электронной техники)».

УДК 661.143:621.38(075.8)  
ББК 35.20я73

ISBN 978-985-530-894-3 (Ч. 1) © УО «Белорусский государственный  
технологический университет», 2021  
ISBN 978-985-530-893-6 © Мурашкевич А. Н., 2021

---

## ПРЕДИСЛОВИЕ



Явление люминесценции получило широкое применение в науке и технике, является мощнейшим инструментом изучения физических процессов в конденсированных средах и используется во многих сферах человеческой деятельности. Люминесценция неорганических кристаллов может иметь самую различную природу. Для совершенных чистых кристаллов наблюдаются собственная люминесценция – свечение свободных и (или) автолокализованных экситонов, кросслюминесценция. В кристаллах с примесями (или точечными дефектами) могут обнаруживаться люминесценция примесных центров или дефектов (внутрицентровая или рекомбинационная в зависимости от энергии возбуждения), люминесценция связанных на примеси экситонов, термостимулированная люминесценция, оптически стимулированная люминесценция. В кристаллах с примесями некоторых редкоземельных ионов наблюдаются антистоксовая люминесценция, каскадная эмиссия фотонов.

Люминесценцию кристаллофосфоров активно исследуют в разных странах, поскольку это явление в настоящее время широко используется в различных областях человеческой жизнедеятельности и сфера его приложений постоянно расширяется.

Применение люминофоров позволило решить ряд проблем, связанных с освещением гражданских и промышленных объектов, и это направление продолжает развиваться и совершенствоваться. Широко используются люминофоры и в устройствах отображения информации, что инициирует проведение исследований, связанных с необходимостью улучшения их свойств. Люминесцентный анализ содержания примесей в веществах является одним из наиболее чувствительных и востребованных. Антистоксовую люминесценцию активно применяют в сфере защиты объектов интеллектуальной собственности, для контроля за распространением контрафактной продукции, в качестве меток при биологических исследованиях и медицинской диагностике, в тепловидении.

Несмотря на широкое использование люминесценции и способных к люминесценции веществ, в настоящее время имеется крайне мало учебной литературы, посвященной рассмотрению этого явления, а также химии и технологии люминофоров. Известные сведения об особенностях химического, фазового состава люминофоров, их дефектной структуры, о требуемой степени чистоты, составе и количестве нужных примесей довольно разрозненны и недостаточны для управления оптическими свойствами. Фрагментарны сведения о требуемой высокой (люминофорной) степени чистоты исходных материалов, путях ее достижения и контроля, об особой конструкции оборудования, позволяющей минимизировать вероятность попадания нежелательных примесей из оборудования и атмосферы в люминофор.

Монографии и учебные пособия, посвященные рассмотрению явления люминесценции, химии и технологии люминофоров, на сегодняшний день являются библиографической редкостью и не содержат современных данных.

Лекционный курс по дисциплине «Химическая технология материалов и изделий электронной техники», включающий раздел «Физико-химические основы и технология производства люминофоров», предназначен для студентов Белорусского государственного технологического университета, обучающихся по специальности 1-48 01 01 «Химическая технология неорганических веществ, материалов и изделий» специализации 1-48 01 01 13 «Химическая технология квантовой и твердотельной электроники».

Кроме того, дисциплину «Технология люминофоров и систем визуализации на их основе» изучают магистранты, обучающиеся по специальности 1-39 80 03 «Электронные системы и технологии (Технология и оборудование для производства полупроводников, материалов и приборов электронной техники)». Для обеспечения этих дисциплин соответствующей литературой назрела необходимость подготовки данного учебного пособия.

Пособие состоит из 7 разделов. Первые два раздела посвящены основным понятиям и определениям – явлению люминесценции и неорганическим люминофорам – кристаллофосфорам. В этих разделах изложены основные характеристики люминесценции кристаллических твердых тел, дана классификация видов люминесценции. Для пояснения физических процессов привлечены сведения о зонной структуре твердых тел и модель конфигурационных кривых. Приведены примеры люминесцентных характеристик

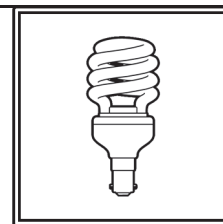
ряда функциональных материалов. В разделе 3 рассмотрены основные представители соединений, являющихся основой люминофоров, и их важнейшие свойства.

Раздел 4 посвящен технологии неорганических люминофоров: очистке сырьевых компонентов, производству некоторых полупродуктов, основной стадии образования твердого раствора иона-активатора в основании люминофора. В разделе 5 нашли отражение сведения о важнейших свойствах люминофоров, в первую очередь спектральных. Указаны методы и приемы оценки эффективности действия люминофоров. В разделе 6 описаны технологии получения и свойства люминофоров для устройств освещения – люминесцентных ламп и светодиодов. Раздел содержит фактическую информацию, касающуюся технологии фотолюминофоров и их применения в люминесцентных лампах. Отражены тенденции в совершенствовании технологии люминофоров для люминесцентных ламп. Раздел 7 посвящен люминофорам, используемым в устройствах отображения информации – телевизионных экранах, плазменных газоразрядных панелях, низковольтных катодолюминесцентных индикаторах, а также люминофорам с длительным послесвечением.

Учебное пособие состоит из двух частей. Первая часть пособия, включающая разделы 1–5, предназначена главным образом для студентов, изучающих соответствующие дисциплины: «Химическая технология материалов и изделий электронной техники» и «Технология тонкого неорганического синтеза».

Вторая часть пособия, содержащая разделы 6 и 7, рассчитана на более широкий круг читателей: магистрантов и аспирантов, специализирующихся в области физикохимии конденсированного состояния и технологии производства неорганических продуктов, специалистов и исследователей, изучающих и применяющих люминофоры в различных устройствах.

## УСЛОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ



АЭС – атомная электростанция;  
ВЛИ – вакуумный люминесцентный индикатор;  
ВНИИЛ – Всесоюзный научно-исследовательский институт люминофоров;  
ГИП – газоразрядные индикаторные приборы;  
ГИПХ – Государственный институт прикладной химии;  
ГФ – галофосфат;  
ГФК – галофосфат кальция;  
ГФЛ – галофосфатный люминофор;  
ДПЭ – дисплей с полевой эмиссией электронов;  
ДРЛ – дуговая ртутная лампа;  
ИАГ – иттрий-алюминиевый гранат;  
КЛЛ – компактная люминесцентная лампа;  
КПД – коэффициент полезного действия;  
ЛДП – люминофор с длительным послесвечением;  
НВК – низковольтная катодолюминесценция;  
НВКЛ – низковольтный катодолюминофор;  
ОКР – область когерентного рассеяния;  
ОСЛ – оптически стимулированная люминесценция;  
ПБМА – полибутилметакрилат;  
ПВС – поливиниловый спирт;  
ПММА – полиметилметакрилат;  
ПП – плазменные панели;  
ПРА – пускорегулирующий аппарат;  
РЗЭ – редкоземельные элементы;  
РЭОП – рентгеноэлектронные оптические преобразователи;  
СИД – светоизлучающий диод;  
ТЛ-детектор – термолюминесцентный детектор;  
ТСЛ – термостимулированная люминесценция;  
УФ-диапазон – ультрафиолетовый диапазон;  
ЦС – центры свечения;  
ЦТВ – цветное телевидение;

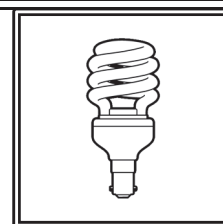
---

ЦЭЛТ – цветная электронно-лучевая трубка;  
ЭЛК – электролюминесцентный конденсатор;  
ЭЛП – электронно-лучевой прибор;  
 $\alpha$  – температурный коэффициент линейного расширения;  
 $\Delta E$  – ширина запрещенной зоны;  
 $\epsilon$  – относительная диэлектрическая проницаемость;  
 $\rho$  – удельное сопротивление;  
 $\chi$  – теплопроводность;  
 $\psi$  – коэффициент нелинейности.

---

## **Раздел 1**

# **ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ, ОТЛИЧИЕ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ОТ ДРУГИХ ВИДОВ СВЕЧЕНИЯ ТЕЛ**



Люминесценция как физическое явление широко известна благодаря ее многочисленным и важным техническим применениям. Свечение плазменных панелей и радиолокаторов, осциллографов и электронных микроскопов, рентгеновских экранов и люминесцентных ламп, сцинтилляционных детекторов, светодиодов, люминесцентных красок – все это различные примеры люминесценции.

Наиболее важное и массовое использование люминофоров – их применение в устройствах освещения – люминесцентных лампах и светодиодах – экономичных источниках света, светотдача которых может достигать 90–200 лм/Вт, в то время как у лучших ламп накаливания этот показатель не превышает 20 лм/Вт.

Второй по объему потребления люминофоров областью является производство плазменных панелей, а также мониторов компьютеров, в которых с помощью люминофоров энергия возбуждения преобразуется в видимый свет. Многие индикаторные приборы, использующиеся в атомной технике, имеют экраны с люминесцентным слоем. В их число входят мониторы, передающие визуальную информацию о протекании ядерной реакции на АЭС, покрытия электронных ламп, применяемых в автоматических системах управления. Особой модификацией следящих устройств являются сцинтилляционные датчики, передающие информацию о ядерных распадах в форме всплесков свечения люминесцирующих веществ.

В приборах, работающих в ночное время (часы, индикаторные приборы самолетов и радиолокационных устройств), используются смеси люминофоров с радиоактивными веществами. Люминофоры, возбуждаемые радиоактивным излучением, должны удовлетворять особым требованиям: быть радиационно стойкими, сохранять свои свойства при химическом взаимодействии

с вторичными продуктами радиоактивного распада. Тем не менее основные технологические приемы получения люминофоров, применяемых в атомной технике, аналогичны методам синтеза люминофоров для бытовой и измерительной техники.

С начала 90-х гг. XX в. помимо традиционных явлений люминесценции (газового разряда, фотолюминесценции, инжекционной и полевой электролюминесценции, низко- и высоковольтной катодолюминесценции) начались интенсивные исследования явлений электролюминесценции в органических биполярных материалах и катодолюминесценции в средневольтном диапазоне энергий электронного луча. Сопоставление плоскостных индикаторов с различными светоизлучающими средами показало, что приборы на основе электронно-лучевого возбуждения характеризуются не только высокой эффективностью работы, но и достаточно низкой удельной мощностью возбуждения.

В природе помимо люминесценции существует еще несколько видов свечения тел. К ним относятся:

- 1) *тепловое* (температурное) *свечение*;
- 2) *отраженный и рассеянный свет*, распространяющийся от тел, освещаемых посторонними источниками света;
- 3) *свечение, возникающее при движении заряженных частиц*, – к нему относятся тормозное излучение и свечение электронов, движущихся в веществе со скоростью, превышающей скорость распространения света в данной среде, – эффект Вавилова – Черенкова.

Люминесценцию часто называют холодным свечением, чтобы подчеркнуть ее отличие от теплового излучения нагретых тел. Как известно, во всех случаях испускание кванта света (фотона) является результатом перехода электрона с одного энергетического уровня на другой, более низкий.

Температурное (тепловое) свечение тел представляет собой процесс, возникающий при равновесном распределении электронов по уровням энергии, соответствующим температуре тела. Поэтому отличительной особенностью температурного свечения является равновесный характер этого излучения (интенсивность и спектральный состав свечения определяются температурой). Энергия квантов видимого излучения (разность энергий необходимого возбужденного и основного электронных состояний) составляет 1,6–3,0 эВ. Для получения интенсивного свечения в видимой области вещество необходимо нагревать до высокой

температуры (например, вольфрамовая нить в лампах накаливания имеет температуру 2200–2800°C), при которой тепловой энергии достаточно для перевода значительного числа электронов в соответствующее возбужденное состояние.

Но свечение можно вызвать и при более низких температурах, если тем или иным способом увеличить количество электронов на верхних энергетических уровнях так, чтобы оно превысило равновесное количество, т. е. перевести систему в неравновесное возбужденное состояние. Это как раз и происходит при люминесценции, когда система возбуждается, например, под действием ультрафиолетового, рентгеновского излучений или потока электронов. Таким образом, в отличие от теплового излучения, люминесценция представляет собой неравновесный процесс.

На основании этого немецкий физик Г. Г. Видеман дал следующее определение люминесценции: «Люминесценция есть избыток излучения тела по сравнению с тепловым излучением, имеющего ту же температуру». Однако этого признака оказалось недостаточно, чтобы отличить люминесценцию от других известных видов холодного свечения тел.

Так, свечение Вавилова – Черенкова и молекулярное рассеяние света прекращаются менее чем через  $10^{-15}$  с. Длительность люминесценции гораздо больше и изменяется для разных веществ и при разных условиях возбуждения в широких пределах (от  $10^{-9}$  с для некоторых органических люминофоров до  $3,6 \cdot 10^3$ – $1,5 \cdot 10^5$  с для некоторых неорганических люминофоров). Особенностью люминесценции, отличающей ее от других видов холодного свечения, является задержка люминесцирующей системы в возбужденном состоянии на время, значительно превышающее  $10^{-15}$  с. Этот критерий был введен С. И. Вавиловым, давшим следующее определение люминесценции: «Люминесценция есть избыток свечения тела над тепловым излучением того же тела в данной спектральной области и при данной температуре, если это свечение имеет конечную длительность, значительно превышающую период световых колебаний».

Таким образом, учитывая основные особенности явления, можно дать следующее определение **люминесценции** (от лат. *lumen* – свет и *-escent* – суффикс, означающий слабое действие) – это неравновесное излучение, представляющее собой избыток над тепловым излучением тела и продолжающееся в течение времени, значительно превышающим период световых колебаний.

От различных видов рассеяния люминесценция отличается тем, что при люминесценции между поглощением и испусканием происходят промежуточные процессы, длительность которых больше периода световой волны. В результате этого при люминесценции теряется корреляция между фазами колебаний поглощенного и излученного света, т. е. излучение оказывается некогерентным.

Способностью люминесцировать обладают не только твердые тела, но и жидкости, газы и пары металлов. Люминесцируют органические вещества, преимущественно с цепями двойных сопряженных связей (бензол и его производные, ароматические соединения – антрацен, нафталин и др.) и некоторые группы красителей (флуоресцеин, родамин и др.). В данном пособии рассмотрены только люминесцирующие кристаллы неорганических веществ, получившие название **кристаллофосфоров**. Они широко используются в электронной промышленности, так как обеспечивают высокие светотехнические характеристики в условиях длительной работы приборов.

Люминесцентными свойствами обладают простые и сложные оксиды, различные соли, щелочно-галоидные кристаллы (ЩГК), соединения редких земель, их растворы, кристаллы флюоритов, сульфидов, селенидов, фосфатов, силикатов и многие другие. Таким образом, твердые и жидкие вещества, способные эффективно люминесцировать под действием различного рода возбуждений, называются **люминофорами**.

**Представление о кристаллофосфорах.** Из неорганических веществ особый интерес представляют и имеют важное практическое значение так называемые **кристаллофосфоры** – кристаллические вещества, включающие в себя небольшое количество примеси – активатора, ионы которого служат главной составной частью центров свечения.

Фосфóр – это старое укоренившееся название люминофора, обладающего способностью к фосфоресценции (послесвечению).

Кристаллофосфоры чаще всего получают в виде порошков в микронанометровом диапазоне, но могут быть синтезированы и в виде тонких пленок, а также в виде больших кристаллов – монокристаллов.

Необходимость высокой степени чистоты в химии люминофоров была осознана значительно раньше, чем в химии полупроводников. Недооценка важности этого обстоятельства привела

к обесцениванию многих работ, выполненных в прошлом, и сейчас нередко является причиной споров и недоразумений.

Свечение кристаллофосфоров обладает рядом специфических особенностей. Оно возникает только при наличии в кристаллической решетке основного вещества дефектов, обусловленных главным образом введением в кристалл определенных посторонних примесей. Эти примеси получили название активаторов, а люминофоры, содержащие активирующие примеси, рассматривают как твердые растворы замещения активатора в основном веществе.

Сильная зависимость люминесценции многих твердых веществ от наличия в них незначительных количеств посторонних примесей была установлена еще в конце XIX в. Эти примеси определяют как цвет свечения люминофоров, так и появление самой способности к люминесценции. В связи с этим возникло представление о том, что акты люминесценции происходят в строго локализованных субмикроскопических участках кристалла, связанных с атомами активатора, которые получили название *центров свечения* (ЦС).

Изучение природы центров свечения и процессов их образования является одной из главных задач химии и технологии люминофоров. Концентрация активирующих примесей измеряется сотыми и десятymi долями процента и лишь в редких случаях достигает нескольких массовых процентов (мас. %). Даже при малой концентрации активатора степень превращения поглощенной энергии в люминесценцию достаточно велика (например, при возбуждении люминесценции рентгеновскими лучами и электронами достигает 25%). Поскольку поглощение энергии происходит в основном веществе, а испускание света – в центрах свечения, должен существовать эффективный механизм передачи энергии от мест ее поглощения к излучающим центрам.

Возможность такой передачи энергии определяется кристаллическим состоянием вещества (в процессе люминесценции принимает участие весь кристалл). Эффективность передачи энергии зависит от природы и концентрации примесей (активаторов люминесценции), способных поглощенную энергию возбуждения выделять в виде квантов света, а также от природы и концентрации примесей (гасителей или тушителей люминесценции) и структурных дефектов, препятствующих передаче энергии излучающим центрам. Люминофоры с таким механизмом передачи энергии

---

---

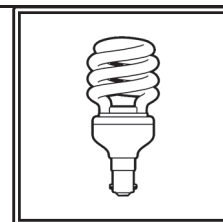
получили название кристаллофосфоров. Поскольку свойства кристаллофосфоров существенно зависят даже от малых концентраций посторонних примесей, необходимо использовать основное вещество с высокой степенью чистоты и строго соблюдать технологические условия синтеза люминофора.

В кристаллофосфорах атомы или ионы активатора являются «ядрами» центров люминесценции – микросистем, способных поглощать и испускать кванты света. По современным представлениям центры свечения даже в своем простейшем виде есть сложные образования, включающие в себя не только атомы или ионы примеси, но и близлежащие ионы кристаллической решетки, которые характеризуются определенной локальной симметрией.

**См. литературу [1, 2, 4].**

## Раздел 2

# КЛАССИФИКАЦИЯ ВИДОВ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ



Люминесценцию можно классифицировать по нескольким признакам:

- 1) виду поглощаемой энергии (табл. 2.1);
- 2) способу возбуждения люминесценции (табл. 2.2);
- 3) характеру процессов, вызывающих свечение люминофора;
- 4) длительности свечения люминофора;
- 5) назначению люминофора.

Таблица 2.1

### Классификация люминесценции по виду энергии возбуждения

Вид люминесценции	Природа энергии возбуждения
Фотолюминесценция	УФ, видимое излучение
Рентгенолюминесценция	Рентгеновское излучение
Катодолюминесценция	Кинетическая энергия электронов
Электролюминесценция	Энергия электрического поля
Радиолюминесценция	Энергия $\alpha$ -, $\beta$ -, $\gamma$ -лучей, ионов
Хемилюминесценция	Энергия химической реакции
Биолюминесценция	Энергия биохимической реакции
Лиолюминесценция	Не известна
Триболлюминесценция	Механическая энергия трения
Термолюминесценция	Тепловая энергия

Таблица 2.2

### Классификация люминофоров по способу возбуждения

Способ возбуждения люминесценции	Вид люминофоров
УФ-излучением	Фотолюминофоров
Пучком электронов	Катодолюминофоров
Электрическим полем	Электролюминофоров
Рентгеновским или $\gamma$ -излучением	Рентгенолюминофоров
$\alpha$ -, $\beta$ -излучением радиоактивных препаратов	Радиолюминофоров

Этот вид классификации используют в технике.

В зависимости от характера процессов, вызывающих свечение, различают:

– внутрицентровую (характеристическую) люминесценцию (используются люминофоры – диэлектрики или люминофоры с дискретными центрами);

– рекомбинационную люминесценцию (фотопроводящие люминофоры).

Исходя из длительности свечения люминофора выделяют:

1) флюоресценцию (быстро затухающая люминесценция ( $10^{-9}$ – $10^{-1}$  с));

2) фосфоресценцию (длительная люминесценция ( $10^{-1}$ – $1,5 \cdot 10^5$  с)).

Кроме того, люминесценция классифицируется по назначению люминофоров, которые используются:

– для люминесцентных ламп низкого и высокого давления;

– электролюминесцентных устройств (светодиодов, плазменных панелей);

– светознаков и светящихся красок;

– рентгеновских экранов;

– регистрации радиоактивных излучений.

В технических условиях на каждый люминофор приводятся следующие параметры: яркость свечения, светоотдача, спектральный состав излучения, цветовые координаты, коэффициент отражения, длительность послесвечения, гранулометрический состав и другие показатели, в зависимости от области использования люминофора. Так, например, для ламповых люминофоров указывают номинальный световой поток (лм), спад светового потока после 40% срока службы (%).

Помимо вышеперечисленных наиболее распространенных видов люминесценции реже встречаются следующие виды люминесценции:

1) радикалорекомбинационная люминесценция – протекает под воздействием энергии, высвободившейся при образовании молекул из отдельных радикалов;

2) адгезолюминесценция – имеет место при освобождении энергии адгезии (при отрыве липкой ленты от поверхности – перцовый пластырь);

3) сонолюминесценция – люминесценция в жидкости под воздействием ультразвука (высвобождение энергии кавитации – схлопывание пузырьков);

4) кандолюминесценция – свечение люминофоров в пламени свечи;

5) антистоксовая люминесценция – люминесценция, не соответствующая закону Стокса;

- 6) ионолюминесценция – возбуждение ионами;
- 7) инъекционная люминесценция – протекает при инжектировании электронов в активную зону полупроводников (полупроводниковые светодиоды и лазеры).

## **2.1. Классификация люминесценции по способу возбуждения**

**Основные стадии возбуждения люминофора.** При возбуждении люминофора в нем происходят процессы, в которых можно выделить три последовательных стадии:

- поглощение энергии возбуждения;
- преобразование энергии возбуждения внутри вещества;
- испускание света и переход вещества в исходное (равновесное) состояние.

Первые две стадии всегда зависят от способа возбуждения. На первой стадии в поглощении энергии принимает участие весь кристалл люминофора или только центры свечения. На второй стадии происходит переход люминофора в неравновесное состояние. Третья стадия определяется в основном особенностями строения люминесцирующего вещества и мало зависит от способа возбуждения. Механизмы возбуждения люминесценции учитывают при практическом использовании люминофоров.

**Фотолюминесценция** возникает при возбуждении люминофора электромагнитным излучением ультрафиолетового (УФ) или видимого диапазона. Ультрафиолетовое излучение, которое обычно применяется для возбуждения фотолюминесценции, характеризуется достаточно высокой энергией и степенью поглощения фотонов, что обеспечивает высокую интенсивность свечения. При фотолюминесценции электромагнитное излучение поглощается как основным веществом с последующей передачей энергии центрам свечения, так и непосредственно центрами свечения.

Фотолюминесценция широко используется для исследовательских целей, так как позволяет выявлять особенности структуры люминофора и механизмы преобразования в нем поглощенной энергии. Следует отметить, что данный вид люминесценции изучен наиболее полно. Фотолюминесценция наблюдается у веществ во всех агрегатных состояниях. Наиболее широкое применение она находит в люминесцентных источниках света (люминесцентных

лампах). Фотолюминесценция используется также в радиолокационных трубках. В этих приборах для получения на экране длительного по времени изображения применяют двухслойный экран, в котором свечение слоя люминофора, обращенного к наблюдателю, возбуждается излучением второго слоя люминофора, получаемого за счет бомбардировки его электронами. Пример фотолюминофора: ФЛЦ-612-6200-1 (механическая смесь трех люминофоров –  $(\text{Sr}, \text{Ba})_3(\text{PO}_4)_2 : \text{Eu}$ ,  $\text{LaPO}_4 : \text{Ce}, \text{Tb}$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3 : \text{Eu}$ ).

**Рентгенолюминесценция** возникает при возбуждении люминофора электромагнитным излучением (рентгеновским), однако механизм преобразования поглощенной энергии существенно отличается от фотолюминесценции. При возбуждении рентгеновскими квантами, обладающими энергиями до сотен килоэлектрон-вольт, происходит формирование потока фотоэлектронов, которым фотоны возбуждающего излучения передают всю свою энергию, или комптон-электронов, которым они передают только часть своей энергии. Свечение люминофоров вызывается не непосредственно действием рентгеновского излучения, а в результате поглощения люминофором энергии электронов, образующихся в результате ионизации атомов люминофора.

Вследствие большой проникающей способности рентгеновского излучения эффективность возбуждения существенно зависит от химического состава основного вещества люминофора. Поскольку коэффициент поглощения рентгеновских лучей растет с увеличением атомного номера элемента, в качестве эффективных рентгенолюминофоров используют соединения, содержащие тяжелые элементы (например, вольфрамат кальция).

Рентгенолюминофоры применяются для рентгеноскопии и флюорографии с непосредственным наблюдением изображения, а также при изготовлении усиливающих экранов, используемых при фотографировании просвечиваемых объектов. Разработаны также эффективные электронно-оптические преобразователи рентгеновского излучения в видимое излучение (рентгеноэлектронные оптические преобразователи (РЕОП)), которые применяются в медицине и дефектоскопии. Примеры рентгенолюминофоров: вольфраматы щелочно-земельных металлов (Р-420-1 на основе  $\text{CaWO}_4$ ). Чаще всего рентгенолюминофоры не содержат иона-активатора, т. е. являются безактивационными.

**Катодолюминесценция.** Возбуждение люминофоров электронным пучком (поток электронов формируется в электронной

пушке, источником электронов является накальный или холодный катод) представляет собой сложный процесс, который включает следующие последовательные стадии:

1) проникновение электронов в кристаллическую решетку люминофора и образование в ней вследствие неупругих столкновений каскада вторичных электронов. Часть из них теряется в результате вторичной эмиссии;

2) возбуждение электронами центров люминесценции;

3) выделение поглощенной энергии в виде излучательных (люминесценция) или безызлучательных переходов (потеря энергии на нагревание люминофора). Соотношение между вероятностями этих переходов характеризует эффективность данного люминофора, если учесть также потери первичных и вторичных электронов в результате реэмиссии.

Следует отметить следующие особенности катодного возбуждения:

– электроны с энергией 10–40 кэВ проникают в люминофоры на небольшую глубину (1–5 мкм), что приводит к увеличению роли поверхностных слоев люминофора и повышению концентрации энергии в них. Это, в свою очередь, влияет на люминесцентные характеристики люминофоров, а также способствует заметному разогреванию люминофора;

– люминофор поглощает энергию катодных лучей не селективно (в противоположность тому, что имеет место при фотовозбуждении), причем поглощение происходит не в центрах люминесценции, а в кристаллической решетке в целом.

Предельная глубина проникновения электронов  $R$  связана с ускоряющим напряжением  $U$  выражением

$$R = bU^n, \quad (2.1)$$

где  $b$  и  $n$  – константы, зависящие от состава люминофора. По закону Уидингтона  $n = 2$  для всех твердых тел, но экспериментальные данные лучше описываются значениями  $n = 1,3–2,0$ . Квадратичная зависимость ( $n = 2$ ) соблюдается лишь при энергиях электронов выше 10 кэВ. Измеренная длина пробега электрона (глубина проникновения) с энергией 10 кэВ для сульфида цинка ( $b = 63$  и  $n = 2,4$ ) составляет 1,51 мкм.

При катодном возбуждении возникают специфические потери энергии возбуждения, связанные, например, с рассеянием первичных и вторичных электронов, которые, по оценке В. Л. Левшина,

составляют около 5%. При возбуждении люминофоров электронным пучком необходимо учитывать динаatronную характеристику люминофора (зависимость коэффициента вторичной эмиссии от ускоряющего напряжения).

Примеры катодолюминофоров: КДЦ-525 ( $\text{ZnS} : \text{Cu,Al}$ ), КДЦ-612 ( $\text{Y}_2\text{O}_3 : \text{Eu}$ ) и др.

Рассматривая процесс катодолюминесценции и особенности его практического применения, можно отметить три группы факторов, которые определяют интенсивность свечения. На первом месте находятся условия возбуждения (особенности подвода энергии к люминофору). К ним относятся скорость (энергия) возбуждающих электронов, плотность тока луча и длительность возбуждения. Эти факторы определяют энергию и число электронов, достигающих в единицу времени поверхности люминофора.

Чаще всего зависимости интенсивности излучения от приложенного напряжения и плотности тока электронного пучка являются линейными, их угол наклона зависит от химического состава люминофора, а также природы и концентрации активаторов. Установлено, что чем меньше размер кристаллов люминофора, тем круче кривая зависимости яркости свечения от напряжения.

При вполне определенных значениях плотности тока интенсивность свечения достигает предела (насыщения) (рис. 2.1). Эти значения зависят от состава люминофора. Например, для люминофора  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4 : \text{Mn}$  насыщение достигается при  $J = 10 \text{ мкА/см}^2$ , а для  $\text{ZnS} : \text{Ag}$  – при  $J = 200 \text{ мкА/см}^2$ .

Эффект насыщения почти не зависит от энергии электронов. Появление эффекта насыщения при увеличении плотности тока электронного пучка обусловлено, во-первых, возникновением на поверхности люминофора заряда, приводящего к появлению тормозящего электрического поля (если отсутствует проводящий слой), и, во-вторых, нагреванием люминофора в результате действия пучка электронов и происходящего вследствие этого температурного гашения.

Вторая группа факторов, определяющих интенсивность излучения, связана непосредственно с природой люминофора. В общем случае к числу физико-химических свойств катодолюминофоров, положительно или отрицательно влияющих на интенсивность излучения, можно отнести: тип и параметры кристаллической решетки, природу слагающих ее атомов, особенности химического состава и структуры, проводимость. Связь явлений здесь очень сложна

и совершенно не освещена теоретически. Отдельные качественные наблюдения далеко не характеризуют всей картины взаимоотношений. Особенно большое, хотя и косвенное, влияние на интенсивность излучения оказывают динаatronные свойства, так как при недостаточной вторичной электронной эмиссии заряд слоя люминофора существенно понижает энергию бомбардирующих электронов. Необходимо учитывать еще устойчивость самого химического соединения к электронной и ионной бомбардировкам, что определяет долговечность используемого катодолуминофора и автоэмиссионного источника излучения в целом.

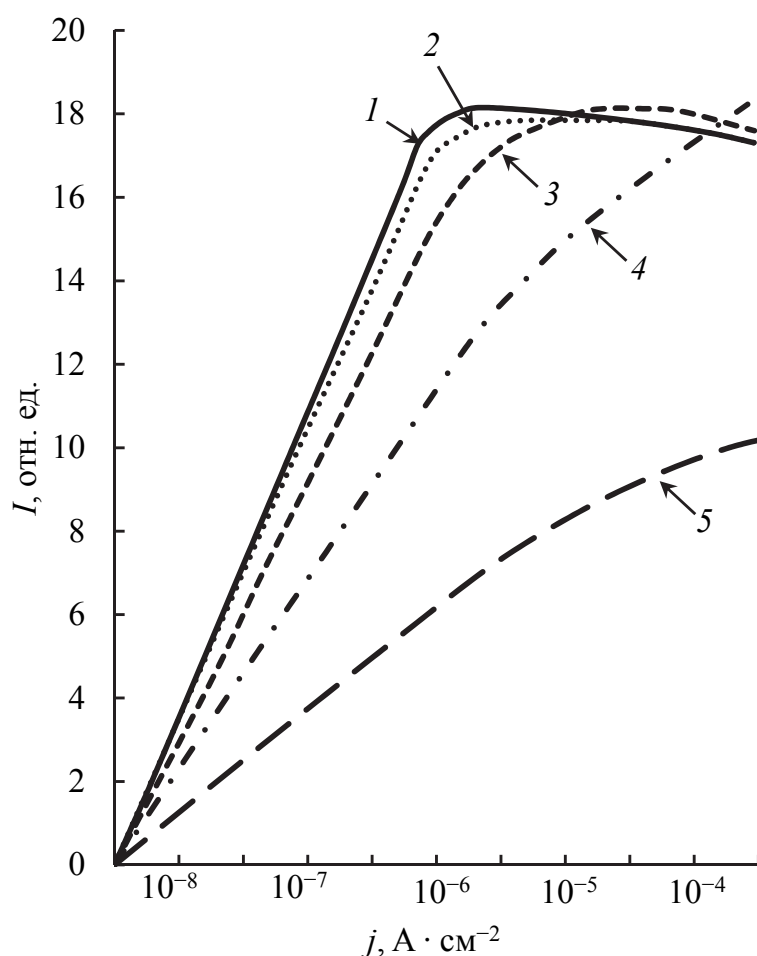


Рис. 2.1. Зависимость интенсивности свечения люминофоров от плотности тока электронного пучка ( $U = 15$  кВ):  
 1 – ZnS : Ag; 2 – ZnS–CdS : Lu; 3 – ZnS–CdS : Ag;  
 4 – ZnS : Tm; 5 – Sr<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> : Eu [2]

Факторы третьей группы связаны с изготовлением люминесцирующего экрана и с особенностями его эксплуатации. Решающую роль в процессе изготовления излучающего экрана играют способ

нанесения слоя люминофора, толщина экрана, характер подложки, наличие связующего, степень дисперсности люминофора и т. д. Все эти факторы влияют не только на такие оптические свойства, как рассеяние, отражение, но и на саму способность к люминесценции. Например, она может существенно уменьшиться по интенсивности при слишком малом размере зерен люминофора.

Широкое развитие получили низковольтные средства отображения информации, среди которых важное место занимают низковольтные вакуумные катодолюминесцентные индикаторы. В этих приборах свечение люминофора возникает под действием электронов с энергией 10–100 эВ.

Поскольку процессы возбуждения люминофоров медленными электронами имеют ряд специфических черт, возникающее при этом свечение выделено в особый вид низковольтной катодолюминесценции. В таких приборах из-за низкого рабочего напряжения для обеспечения необходимой яркости экрана требуются высокие плотности тока (0,5–5,0 мА/см<sup>2</sup>). Существенное значение при этом имеет величина электропроводности люминофора. У подавляющего большинства твердых тел в этих условиях коэффициент вторичной эмиссии меньше единицы, поэтому отвод заряда с экрана возможен только за счет электропроводности самого люминофора. При низковольтной катодолюминесценции существенную роль играет структура приповерхностного слоя, так как глубина проникновения медленных электронов в вещество составляет единицы нанометра, т. е. всего несколько атомных слоев. Пример низковольтного катодолюминофора для дисплеев с полевой эмиссией: КН-626-3 (Y<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S : Eu).

Подавляющее большинство работ посвящено исследованиям люминофоров на основе первого низковольтного катодолюминофора на основе оксида цинка и люминофоров на основе сульфидных соединений, тогда как наиболее стабильными матрицами являются кислородсодержащие соединения щелочно-земельных и редкоземельных элементов. Однако число работ, посвященных комплексному изучению условий формирования эффективных низковольтных катодолюминофоров на основе кислородсодержащих соединений, ограничено. В настоящее время для успешного применения люминофоров в полноцветных низковольтных дисплейных устройствах требуется увеличить светоотдачу в 1,5–2,0 раза. Столь значительное повышение эффективности требует всесторонних физико-химических исследований механизма формирования как

объемных характеристик зерен люминофора, так и приповерхностных областей, в которых протекают важнейшие процессы поглощения и передачи энергии при возбуждении медленными электронами. Установлено, что на эффективность низковольтной люминесценции значительное влияние оказывают проводимость люминофора, величина «мертвого» слоя на поверхности зерен (поверхностный слой люминофора, не возбуждаемый потоком электронов), размеры областей когерентного рассеяния и протяженность межблочных границ. Показано, что максимальная эффективность как низковольтной, так и высоковольтной катодолюминесценции достигается при размерах областей когерентного рассеяния (ОКР), равных двойной длине свободного пробега носителей тока в веществе-основании люминофора или превышающих ее.

Разработаны способы синтеза низковольтных катодолюминофоров: насыщенного зеленого ( $\text{ZnGa}_2\text{O}_4 : \text{Mn}$ ); голубого ( $\text{ZnMgO}$ ); красного ( $(\text{YGd})_2\text{O}_3 : \text{Eu}$ ) цветов свечения высокой эффективности. Новый низковольтный катодолюминофор –  $\text{SrTiO}_3 : \text{Pr, Al}$ .

В связи с созданием принципиально новых конструкций светоизлучающих приборов началось исследование катодолюминесценции в средневольтовом диапазоне энергий электронного пучка (0,2–3,0 кэВ) при плотностях тока 5–10 мкА/см<sup>2</sup>. В этих приборах, выполненных по диодной или триодной схеме, электроны испускаются многоострийными (где в качестве материала используются молибден, вольфрам или углерод) или зеркальными (где в качестве материала служит алмаз) катодами под действием сильного электрического поля с градиентом более 10<sup>6</sup> В/см.

Подобное поле способно ионизировать атомы углерода или кремния, вызывая интенсивную эмиссию электронов до 1–10 А/см<sup>2</sup>. Испускаемые катодом электроны направляются на анод, покрытый тонким слоем люминофора. Поскольку расстояние между катодом и анодом составляет порядка  $2\text{--}3 \cdot 10^{-3}$  см, электроны до бомбардировки люминофорного слоя приобретают энергию  $E = 400\text{--}1000$  эВ.

**Электролюминесценция** возникает при поглощении люминофором энергии электрического поля. Основное назначение электролюминесцентных приборов состоит в преобразовании электрической энергии непосредственно в световой поток. Электролюминесценция возбуждается в сравнительно небольшом числе кристаллических веществ. Электролюминофоры, как правило, отличаются по составу и условиям получения от люминофоров, работающих при других способах возбуждения. Например,

в эффективном электролюминофоре  $\text{ZnS} : \text{Cu,Cl}$  содержание меди на порядок больше, чем в таком же люминофоре, используемом при фото- и катодном возбуждении.

Порошкообразные электролюминофоры возбуждаются в электролюминесцентном конденсаторе (ЭЛК), схематически изображенном на рис. 2.2. Он представляет собой плоский конденсатор, у которого один электрод прозрачен для наблюдения свечения люминофора. Форма электродов может быть различной – узкие полосы, создающие плоскую двухмерную матрицу, фигурные электроды, образующие в различных сочетаниях знаки и цифры, или электроды в виде целых надписей.

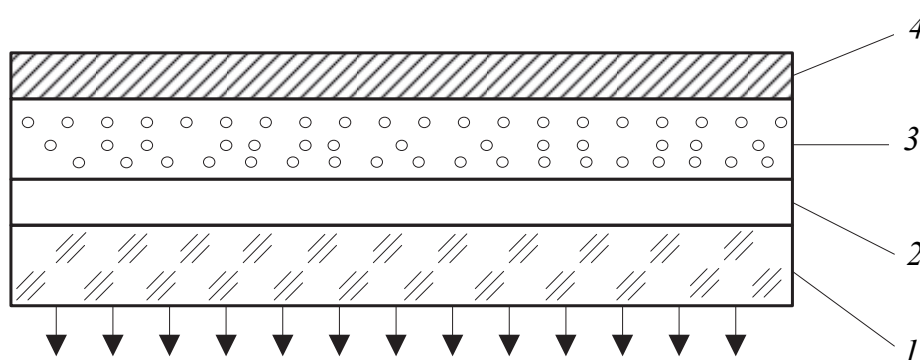


Рис. 2.2. Схема устройства электролюминесцентного конденсатора:  
1 – стекло; 2 – прозрачный токопроводящий слой; 3 – слой электролюминофора с диэлектриком; 4 – второй электрод

На стеклянную пластину 1 сначала наносят прозрачный электропроводящий слой 2 из  $\text{SnO}_2$ , затем электролюминофор в смеси с диэлектриком 3. В качестве диэлектрика используют различные смолы (полистирол, эпоксидные смолы и др.). Второй электрод 4 делается металлическим. Предпробойная электролюминесценция возбуждается электронами, разгоняемыми электрическим полем напряженностью  $10^5$  В/см с частотой порядка сотен и тысяч герц. В качестве источника таких электронов могут быть скопления ионов меди на линейных и поверхностных дефектах кристаллов. Предполагается, что по соседству с ними возникают особые высокоомные области (барьеры), в которых концентрируется электрическое поле. Подтверждением этой гипотезы являются результаты наблюдения предпробойной электролюминесценции под микроскопом, показывающие, что свечение сосредоточено на отдельных участках. В большинстве случаев предпробойная электролюминесценция обнаруживается в переменном поле. Однако некоторые

люминофоры дают свечение в постоянном поле при условии сквозного прохождения тока, например, в тонких пленках или при малом содержании диэлектрика. Электролюминесценция применяется в индикаторных устройствах, для подсветки шкал, в преобразователях изображения.

Зависимость интегральной яркости электролюминесценции от напряжения и частоты переменного электрического поля выражается формулой

$$B = Ae^{\frac{c}{\sqrt{U}}}, \quad (2.2)$$

где  $B$  – интегральная яркость;  $A$  и  $c$  – константы, зависящие от состава люминофора и частоты поля;  $U$  – напряжение электрического поля, В.

Согласно формуле (2.2), график, построенный в координатах  $\ln B - 1 / U^{0,5}$ , является прямой, угловой коэффициент которой зависит от состава люминофора и размера кристаллов.

Различают два вида электролюминесценции – инжекционную и предпробойную. *Инжекционная электролюминесценция* возникает при инжекции (впрыскивании) носителей заряда в полупроводниковый кристалл. Инжекция носителей может происходить как из электродов, так и из внутренних областей кристалла, отличающихся знаком проводимости, в так называемых  $p$ – $n$ -переходах. Свечение при непосредственном контакте кристаллов карбида кремния с электродом впервые наблюдал в 1923 г. советский физик О. В. Лосев (эффект Лосева).

Инжекционная электролюминесценция обнаружена у ряда полупроводниковых соединений, из которых наиболее широкое применение нашли соединения  $A^{IV}B^{VI}$ . На их основе созданы малогабаритные низковольтные источники света (светодиоды), используемые в индикаторных устройствах компьютеров. Светодиоды, в основе работы которых лежит инжекционная электролюминесценция, имеют высокую надежность (срок службы до  $10^6$  ч), малое энергопотребление (напряжение 1,5–30,0 В при токе 10 мА), малую инерционность ( $10^{-9}$  с), высокую яркость свечения в зеленой, красной и ИК-областях спектра.

*Предпробойную электролюминесценцию* впервые наблюдал французский физик Ж. Дестрио в 1936 г. в переменном электрическом поле на порошкообразном цинксульфидном люминофоре (эффект Дестрио). Предпробойная электролюминесценция, в отличие от инжекционной, возникает и тогда, когда кристаллы

люминофора помещаются в диэлектрик, а возбуждение осуществляется переменным электрическим полем.

Примеры электролюминофоров:  $(\text{Ca}, \text{Mg})\text{O} \cdot (\text{Al}, \text{Ga})_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 : \text{Eu}$ ,  $\text{ZnS} : \text{Mn}, \text{Cu}$ .

**Радиолюминесценция** возникает при поглощении люминофором энергии  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -лучей, а также кинетической энергии ионов (ионолюминесценция). Механизм радиолюминесценции близок к механизму рентгенолюминесценции. Радиолюминесценция применяется для создания люминесцентных красок, не нуждающихся в источниках внешнего возбуждения. Для этого в люминофор вводят радиоактивные изотопы, продукты распада которых (например,  $\alpha$ - и  $\beta$ -частицы) возбуждают свечение. Время свечения определяется периодом полураспада изотопа (несколько лет). Радиолюминесценция используется при дозиметрии радиоактивных излучений.

При нагревании сильно охлажденного вещества, предварительно облученного  $\gamma$ -лучами,  $\alpha$ -частицами или электронами, возникает **радиотермолюминесценция**. Практически все вещества способны к радиотермолюминесценции. Интенсивность и цвет свечения радиотермолюминесценции постепенно изменяются, причем пики интенсивности соответствуют температурам структурных переходов. Эта особенность радиотермолюминесценции позволяет использовать ее для исследования структуры и деформации ряда веществ, например полимеров. Примеры радиоллюминофоров:  $\text{La}_2\text{Be}_2\text{O}_5 : \text{Ce}$ ,  $\text{K}_2\text{PbCl}_5 : \text{Er}$ .

**Хемилюминесценция** возникает при поглощении люминофором энергии химических реакций, как правило окислительно-восстановительных, в том числе при разложении органических остатков (гниении древесины, окислении болотных газов и др.). Она наблюдается у многих живых организмов (насекомые, глубоководные рыбы и др.), являясь, по-видимому, способом передачи информации. Хемилюминесценция применяется в источниках света, оказавшихся незаменимыми в шахтах при наличии в них пожаро- и взрывоопасных газов, а также в условиях повышенной влажности.

Разновидностями хемилюминесценции являются адсорболоминесценция и радикалорекомбинационная люминесценция. **Адсорболоминесценция** возбуждается не светом, а самим актом адсорбции. Свечение длится до тех пор, пока идет процесс адсорбции, и погасает, после прекращения адсорбции. Яркость свечения пропорциональна

скорости адсорбции, а цвет определяется природой активатора. *Радикалорекомбинационная люминесценция* возникает на поверхности полупроводника в результате рекомбинации приходящих из газовой фазы радикалов. Свечение полупроводника длится до тех пор, пока на поверхности идет реакция рекомбинации. Если источником радикала служит пламя, то свечение называют *кандолюминесценцией*. Для возникновения кандолюминесценции необходим контакт люминофора с пламенем, причем люминофор не должен сильно нагреваться. При радикалорекомбинационной люминесценции и адсорболоминесценции испускается свет тех же частот, что и при фотолюминесценции.

**Биолюминесценция** возникает при поглощении люминофором энергии биохимических реакций, т. е. реакций, протекающих в живых организмах. Биолюминесценция является разновидностью хемилюминесценции, возникающей в живых организмах за счет энергии реакции окисления белкового вещества (люцерина) кислородом воздуха. Примерами биолюминесценции являются свечение светлячков, некоторых моллюсков, глубоководных рыб и т. д.

**Лиолюминесценция** возникает, по всей видимости, при образовании триплетно-возбужденных молекул воды при взаимодействии электронов  $F$ -центров с растворителем. Данная гипотеза построена на основе результатов измерений лиолюминесценции окрашенных кристаллов щелочных галогенидов, при облучении водных растворов которых и был обнаружен этот вид люминесценции немецкими учеными Э. Видеманом и Ф. Шмидтом в конце XVIII в. Термин «лиолюминесценция» происходит от греческого  $\lambda\upsilon\omicron$  – растворяю и указывает на то, что свечение наблюдалось при растворении. Длительное время лиолюминесценцию считали разновидностью хемилюминесценции. Заново лиолюминесценция была открыта в 1959 г. Г. Анстремом и Г. В. Эренштейном, которые наблюдали ее у некоторых углеводов, в частности глюкозы. Почти одновременно появились работы других исследователей, которые провели измерения лиолюминесценции кристаллов щелочных галогенидов, наблюдали лиолюминесценцию глюкозы, сахарозы, полистирола и ряда других твердых органических веществ при растворении их в воде или органических растворителях. Систематическое изучение лиолюминесценции началось лишь в 1970 г. Результаты этих исследований открыли широкие возможности ее применения в промышленной и медицинской дозиметрии ионизирующих излучений, для определения содержания

примесей в воде, для установления концентраций дефектов в твердых телах, при изучении физико-химических процессов, протекающих на границе раздела твердой и жидкой фаз. Природа этого вида люминесценции еще недостаточно изучена. Из различных типов люминофоров наиболее изучены галогениды щелочных металлов.

**Триболюминесценция** (механолюминесценция) возникает при поглощении люминофором механической энергии, выделяющейся при трении или разрушении кристалла. Полагают, что в этом случае на образующихся при дроблении поверхностях появляются электрические заряды и в результате этого возникают электрические поля. Происходящий затем местный разряд вызывает триболюминесценцию.

Примерами триболюминесценции являются свечение сахара при раскалывании, свечение некоторых неорганических люминофоров, например сульфида цинка, активированного марганцем, при измельчении. Триболюминесценция возникает также при трении движущихся жидкостей, например крови по сосудам. Она связана с эффектом трибоэлектризации клеток крови, открытым А. Л. Чижевским. Яркость свечения обычно возрастает с увеличением скорости, силы трения и размера светящихся частиц. Впрочем, интенсивность жидкостной триболюминесценции очень мала и может быть зафиксирована только высокочувствительными приборами.

В настоящее время практического применения триболюминесценция не находит.

**Термолюминесценция** возникает при поглощении люминофором тепловой энергии. Большинство люминофоров излучает приобретенную энергию при комнатной температуре. Однако существуют вещества, которые излучают накопленную энергию только при значительном повышении температуры. К таким веществам относятся:

- 1) известковый шпат ( $\text{CaCO}_3$ );
- 2) анортит ( $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ );
- 3) корунд ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) и его разновидности – рубин (красная окраска определяется следами соединений хрома) и сапфир (синяя окраска определяется следами соединений титана и железа);
- 4) некоторые двойные оксиды (шпинели:  $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO} \cdot \text{Ga}_2\text{O}_3$ ),  $\text{MgO} \cdot \text{TiO}_2$  и др.

Если свечение многих типов люминофоров с длительным послесвечением (временем свечения после возбуждения) можно

наблюдать при комнатной температуре, то термолюминесценция возникает только при повышенной температуре. Стоит, однако, помнить, что в ряде случаев повышение температуры может привести к эффекту тушения люминесценции.

## **2.2. Классификация явлений люминесценции по характеру процессов, вызывающих свечение**

Люминесценция наблюдается у самых различных по своей природе неорганических и органических веществ, и особенности процессов, предшествующих акту испускания кванта света, т. е. механизмы возникновения свечения в них, оказываются существенно отличными. По этому признаку различают два вида люминесценции: внутрицентровую и рекомбинационную.

Для кристаллических веществ с достаточной степенью ионности химической связи характерны широкие зоны разрешенных энергетических состояний, разделенных запрещенной зоной. В случае люминофоров, излучающих видимый свет, ширина этой зоны, т. е. энергетическое расстояние от верхнего края валентной зоны до дна зоны проводимости, должна быть не менее 3 эВ для синего света и не менее 2 эВ для красного.

Введение активатора в кристаллическую решетку вызывает появление энергетических уровней внутри запрещенной зоны. Вследствие малой концентрации активатора расщепления уровней и слияния их в зону не происходит, т. е. они остаются локальными, поэтому на зонной диаграмме такие уровни обозначаются чертой.

**Внутрицентровая (характеристическая) люминесценция.** Этот вид люминесценции характерен, например, для кристаллов щелочных галогенидов с широкой запрещенной зоной (у KCl она составляет более 9 эВ). Введение активатора приводит к появлению в запрещенной зоне одновременно двух уровней: основного уровня  $A$ , занятого электроном, и возбужденного уровня  $A'$  (рис. 2.3).

В случае внутрицентральной люминесценции весь процесс, начиная от поглощения подводимой к люминофору энергии и кончая испусканием света, происходит в пределах отдельных излучающих центров. При внедрении активатора в основу люминофора образуется центр свечения, у которого в запрещенной зоне имеется не только основной локальный уровень, занятый электроном ( $A$ ), но и возбужденный ( $A'$ ) (рис. 2.3). Тогда поглощение

возбуждающего излучения (переход 1) и возвращение электрона в исходное состояние с излучением кванта люминесценции (переход 2) могут происходить между энергетическими уровнями центра свечения. Решетка основного вещества играет при этом пассивную роль.

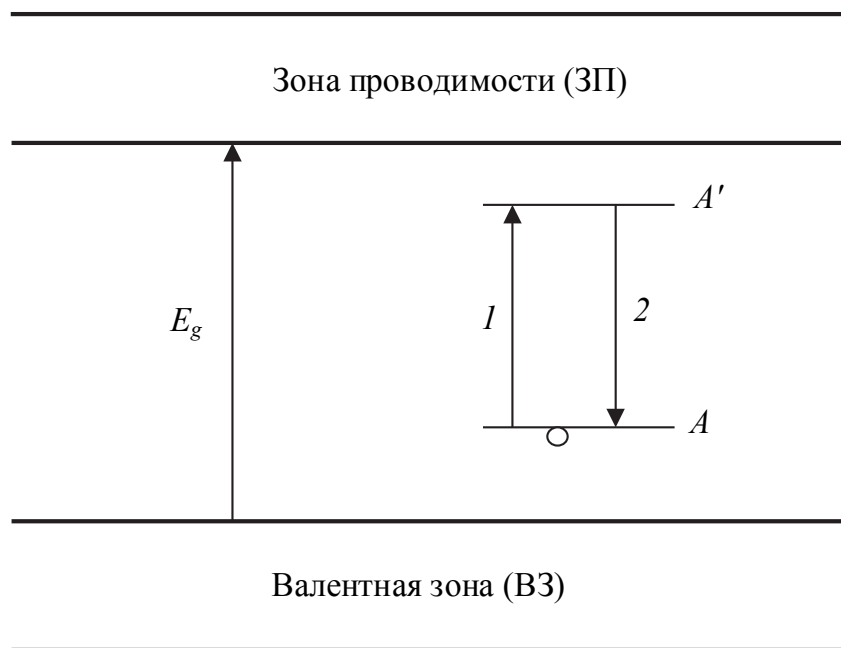


Рис. 2.3. Зонная диаграмма люминофора с внутрицентрковой люминесценцией:  
1, 2 – электронные переходы

Однако для осуществления этого процесса возбужденный уровень центра должен находиться достаточно далеко от дна зоны проводимости, чтобы электрон с этого уровня не был выброшен в зону проводимости тепловыми колебаниями. Это условие выполняется в кристаллах с широкой запрещенной зоной, например в кристаллофосфоре  $\text{KCl} : \text{Tl}$ , где  $E_g > 9$  эВ. Энергетические уровни (основные и возбужденные) центра свечения должны быть расположены достаточно близко друг от друга, поэтому активаторами в таких кристаллах являются ионы переходных и РЗЭ.

При объяснении внутрицентрковых процессов колебаниями решетки пренебречь нельзя. В этом случае используется приближение, которое называется моделью потенциальных кривых. Здесь мы сталкиваемся с распространенной в физике и химии ситуацией, когда оказывается невозможным интерпретировать все свойства изучаемого объекта, пользуясь единственной универсальной моделью.

Модель потенциальных кривых успешно применяется в спектроскопии двухатомных молекул, колебания которых в первом

приближении могут быть представлены как колебания гармонического осциллятора. Характер спектральных закономерностей при внутрицентровых переходах показывает, что и в случае кристаллофосфора задача может быть сведена к рассмотрению гармонического осциллятора. Согласно определению, принятому в классической механике, такой осциллятор представляет собой материальную точку, на которую действует квазиупругая сила  $F$ , пропорциональная расстоянию  $x$  от положения равновесия:

$$F = -Kx, \quad (2.3)$$

где знак « $-$ » указывает на то, что сила направлена в сторону, противоположную отклонению, а именно к положению равновесия;  $K$  – силовая постоянная. Это известный закон Гука. Потенциальная энергия такой системы определяется выражением

$$dE = -Fdx, \quad (2.4)$$

интегрируя которое, находим:

$$E(x) = Kx dx = \frac{x^2}{2}. \quad (2.5)$$

Получается уравнение параболы, из которого видно, что потенциальная энергия гармонического осциллятора пропорциональна квадрату расстояния, отсчитываемого от положения равновесия. Графическое изображение этой зависимости дает потенциальную кривую, т. е. кривую зависимости потенциальной энергии от координаты  $x$ . В случае двухатомной молекулы смысл величины  $x$  ясен: это расстояние между ядрами атомов. Определенный смысл ей можно придать и в том случае, когда рассматриваемая система представляет собой ион примеси, окруженный колеблющимися около него ионами основного состава (ионами матрицы-основания) твердого тела. Такую структуру имеет, например, центр свечения в кристалле KCl, активированном таллием. Здесь ион  $Tl^+$  окружен шестью ионами  $Cl^-$ . Рассматривая только тот тип колебаний, при котором все ионы  $Cl^-$  остаются равноудаленными от иона  $Tl^+$ , можно принять расстояние между этими ионами и  $Tl^+$ , соответствующим координате  $x$ , которая в этом случае называется конфигурационной координатой. Иными словами, конфигурационная координата характеризует смещение иона или атома из положения равновесия. Кривые зависимости потенциальной энергии от конфигурационной координаты – потенциальные кривые часто называют также конфигурационными диаграммами. Ими пользуются для описания процессов, происходящих внутри центра.

Переход электрона с основного в возбужденное состояние, как правило, вызывает изменение сил взаимодействия между атомами, образующими осциллятор. Поэтому положения равновесия потенциальных кривых основного и возбужденного состояний центра не совпадают. Кроме того, изменяется и величина силовой константы  $K$ . Обычно ветви параболы, отвечающей возбужденному состоянию, оказываются более пологими. Это учитывается при построении энергетической диаграммы, на которой нижняя кривая соответствует основному, а верхняя – возбужденному состоянию, разница энергий между минимумами –  $E_0$  (рис. 2.4).

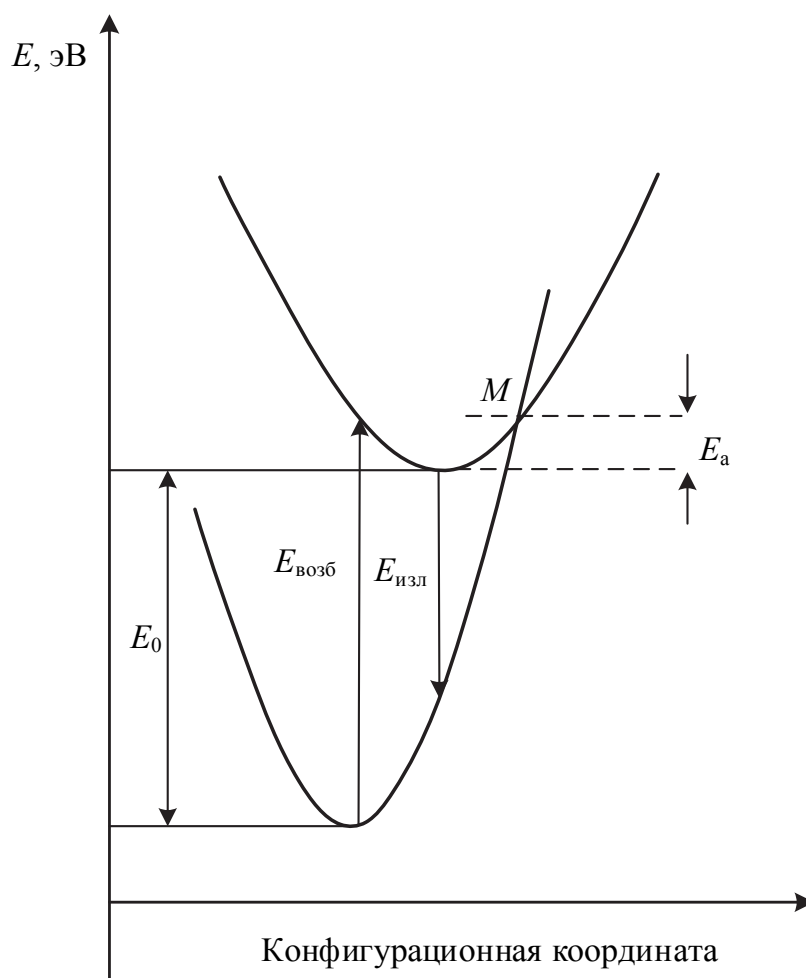


Рис. 2.4. Конфигурационная диаграмма – модель потенциальных кривых

В основу рассмотрения электронных переходов в такой системе положен принцип Франка – Кондона, согласно которому электронный переход происходит без изменения деформации решетки, т. е. так быстро, что относительное положение ядер при этом не успевает измениться.

Поэтому на энергетической диаграмме электронные переходы изображаются вертикальными стрелками. Стрелка, направленная вверх, отвечает поглощению кванта возбуждающего света. В возбужденном состоянии система остается некоторое время, достаточное для установления равновесной конфигурации. При этом избыток колебательной энергии, который приобретает центр свечения при возбуждении, передается кристаллической решетке основания люминофора (т. е. выделяется в виде тепла) – происходит колебательная релаксация возбужденного состояния центра. Возвращение системы в основное состояние сопровождается излучением, которое мы наблюдаем в виде люминесценции. Соответствующему переходу отвечает на диаграмме стрелка, направленная вниз.

Следует отметить, что изображение переходов стрелками, выходящими из минимумов потенциальных кривых, основано на результатах квантово-механического анализа рассматриваемого процесса. Вообще говоря, электронный переход может произойти из любой точки потенциальной кривой, в которой испытывающая колебания система может оказаться при данной температуре. Однако вероятность перехода зависит от вероятности нахождения системы в состоянии с той или иной координатой, которая в свою очередь выражается гауссовой кривой. Максимум последней отвечает минимуму потенциальной кривой. Поэтому и распределение энергии в спектре поглощения и излучения (в функции от частоты или энергии квантов) также часто оказывается гауссовым. Это наблюдается в том случае, когда потенциальные кривые сдвинуты друг относительно друга настолько, что стрелка, выходящая из минимума одной кривой, оканчивается на практически прямолинейном участке второй кривой. Из вышеизложенного следует, что рассматриваемая модель, позволяющая наглядно представить внутрицентровые электронно-колебательные переходы, по существу сочетает в себе элементы классической и квантовой механики.

На основе этой модели можно дать объяснение ряду важных фактов. Так, из показанной на рис. 2.4 (см. на с. 31) энергетической конфигурационной диаграммы и приведенных разъяснений вытекает, что максимум полосы излучения, т. е. люминесценции ( $E_{\text{изл}}$ ), соответствует меньшей энергии квантов, чем максимум полосы поглощения ( $E_{\text{возб}}$ ). Это хорошо известное правило Стокса – Ломмеля. Разница между энергиями максимума полосы поглощения (или возбуждения) и максимума полосы люминесценции ( $E_{\text{возб}} - E_{\text{изл}}$ )

представляет собой стоксовый сдвиг. Физическая причина этого явления заключается в том, что энергия испускаемого фотона меньше энергии поглощенного фотона на величину энергии колебательной релаксации, переданной решетке. Если расстояние по оси абсцисс между минимумами потенциальных кривых основного  $Q_{\text{осн}}$  и возбужденного  $Q_{\text{возб}}$  состояний обозначить через  $r_0$ , то, пользуясь уравнением (2.6), для разности энергий квантов, отвечающих максимумам полос поглощения и излучения, получим:

$$E_{\text{погл}} - E_{\text{изл}} = \frac{r_0^2 (Q_{\text{осн}} + Q_{\text{возб}})}{2}. \quad (2.6)$$

Таким образом, стоксовый сдвиг пропорционален  $r_0^2$ . В ионных кристаллах изменение равновесной конфигурации атомов при переходе центра в возбужденное состояние обычно больше, чем в кристаллах со значительной долей ковалентной связи. Поэтому и стоксовый сдвиг оказывается большим. Это, с одной стороны, имеет отрицательное следствие – увеличение потерь энергии на тепловые колебания, а с другой стороны, оказывает положительное влияние на свойства люминофоров, увеличивая их прозрачность к собственному излучению, поскольку устраняется или сводится к минимуму перекрытие полос поглощения и излучения. Особенно существенным является увеличение прозрачности при использовании монокристаллов или толстых слоев порошкообразных люминофоров при наблюдении люминесценции под воздействием сильно проникающих излучений, например гамма- или рентгеновского излучений, высокоэнергетических электронов.

Для физико-химических расчетов важно знать минимальную энергию  $E_{\text{возб}}$  перехода центра в возбужденное состояние, измеряемую энергией между минимумами потенциальных кривых (см. рис. 2.4). Если силовая постоянная при этом переходе мало изменяется, то  $E_{\text{возб}}$  можно приблизительно определить, прибавив к  $E_{\text{изл}}$  половину величины стоксового сдвига.

*Внутреннее тушение.* Из экспериментов известно, что при нагревании люминофора до определенной температуры интенсивность люминесценции падает, т. е. наблюдается зависимость квантового выхода свечения от температуры. Модель потенциальных кривых позволяет дать объяснение этому явлению, получившему название внутреннего тушения, поскольку оно происходит внутри центра свечения.

Вследствие того, что потенциальная кривая возбужденного состояния смещена по отношению к потенциальной кривой основного состояния и является обычно более пологой, возможно пересечение этих двух кривых так, что, находясь в возбужденном состоянии, система может принять такую же конфигурацию, какой она обладает в основном состоянии при достаточно большой величине колебательной энергии.

В этом случае происходит безызлучательный переход из возбужденного состояния в основное состояние. Избыток колебательной энергии передается кристаллической решетке.

Из энергетической диаграммы (см. рис. 2.4 на с. 31) видно, что энергия  $E_a$ , необходимая для того, чтобы вызвать такой безызлучательный переход, равна разности ординат точки пересечения кривых (точка  $M$ ) и точки минимума энергии возбужденного состояния. Вероятность безызлучательного перехода (даже при очень низкой температуре) будет большой в том случае, когда при поглощении энергии возбуждения электронный переход заканчивается в точке, лежащей выше точки пересечения  $M$  потенциальных кривых основного и возбужденного состояний центра свечения, чему благоприятствуют большой стоксовый сдвиг и малое расстояние между минимумами потенциальных кривых. Центры тушения этого типа могут обладать рядом возбужденных состояний, потенциальные кривые которых пересекаются. В этом случае происходит каскадный безызлучательный переход на нижний возбужденный уровень с последующим испусканием кванта длинноволнового света при переходе центра в основное состояние. Впрочем, и последний переход может быть также безызлучательным.

Температурную зависимость внутрицентральной люминесценции принято аппроксимировать формулой Мотта, отражающей конкуренцию вероятности излучательных  $W_{rad}$  и безызлучательных  $W_{nonrad}$  переходов:

$$I = f(T) = \frac{W_{rad}}{W_{rad} - W_{nonrad}} = \frac{1}{1 + A \exp(-\Delta E / kT)}, \quad (2.7)$$

где  $\Delta E$  – энергия активации;  $k$  – постоянная Больцмана, эВ/К;  $A$  – нормировочный множитель.

На рис. 2.5 показаны потенциальные кривые основного и возбужденного состояний разных примесных центров.

В случае *a* будет наблюдаться внутрицентральной люминесценция с малым стоксовым сдвигом, энергетический барьер  $\varepsilon$  (или

энергия активации) для безызлучательных переходов высок. В случае *б* будет отмечаться люминесценция с большим стоковым сдвигом, в случае *в* барьер  $\epsilon$  мал, при его уменьшении или незначительном нагреве кристалла будет происходить тушение люминесценции.

Люминесценция примесного центра не будет наблюдаться даже при экстремально низкой температуре в случае *г*, когда точка пересечения потенциальной кривой основного состояния находится в минимуме потенциальной энергии возбужденного состояния.

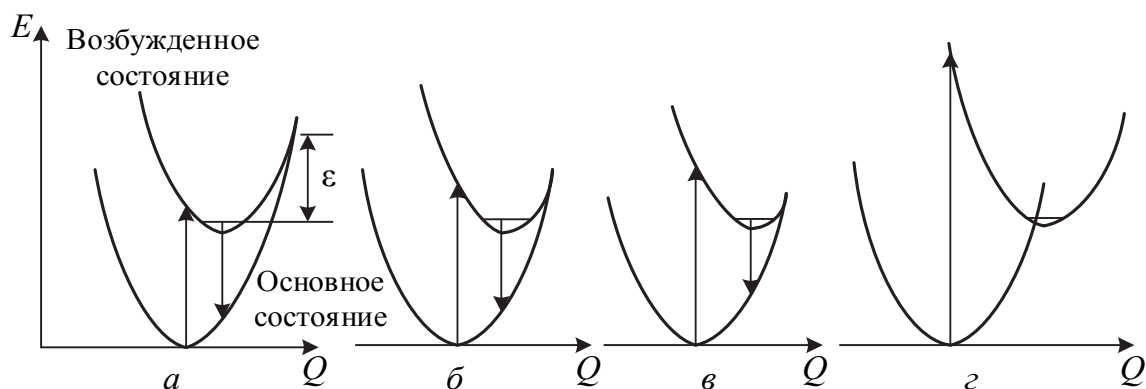


Рис. 2.5. Потенциальные кривые основного и возбужденного состояний различных примесных центров:  
*a* – малый стоковый сдвиг; *б* – большой стоковый сдвиг;  
*в* – тушение люминесценции; *г* – нет люминесценции даже при  $T = 0$  К

**Рекомбинационная люминесценция.** В отличие от рассмотренных выше процессов внутрицентрального свечения при рекомбинационной люминесценции возбуждение люминофора приводит к ионизации центров свечения. Образовавшиеся в результате ионизации электрон и ион при последующем их воссоединении (рекомбинации) выделяют приобретенную энергию в виде квантов света. Отличительной особенностью рекомбинационной люминесценции является то, что разъединенные при возбуждении части центра воссоединяются обычно не со своими прежними партнерами. Таким образом, в процессе преобразования поглощенной энергии участвует весь кристалл. В типичных кристаллофосфорах, таких как цинксульфидные люминофоры, передача энергии по решетке сопровождается фотопроводимостью, т. е. увеличением электропроводности под действием возбуждающего излучения. Это означает, что в переносе энергии участвуют свободные носители заряда – электроны и дырки. При изучении подобного рода процессов в твердых телах пользуются зонной энергетической моделью твердого тела.

**Объяснение процессов рекомбинационной люминесценции в рамках зонной модели твердого тела.** Зонная модель кристаллов для объяснения процессов люминесценции была предложена впервые академиком Д. И. Блохинцевым. У полупроводников и диэлектриков, к каковым относятся кристаллофосфоры, валентная зона отделена от зоны проводимости запрещенной зоной, которая у люминофоров достаточно широкая (больше 3 эВ). Чтобы перевести электрон из валентной зоны в зону проводимости, необходимо сообщать люминофору значительную энергию, минимальная величина которой равна ширине запрещенной зоны. Обратный переход оказывается маловероятным по квантово-механическим причинам и происходит с использованием локальных энергетических уровней в запрещенной зоне.

В зонной диаграмме люминофора обычно рассматривают центры рекомбинации, являющиеся центрами свечения, и уровни локализации свободных электронов и дырок (электронные ловушки и центры тушения), появляющиеся при введении коактиваторов – примесей, способствующих растворению активатора, или в присутствии случайных примесей и собственных дефектов.

Для типичных рекомбинационных люминофоров на основе соединений  $A^{II}B^{VI}$  наиболее распространенным является представление о том, что в невозбужденном состоянии уровни активатора заполнены электронами и расположены в запрещенной зоне над валентной зоной. Уровень возбужденного состояния центра находится в зоне проводимости, так что после возбуждения электроны попадают в зону проводимости. Это широко известная модель Шона – Клязенса – Рилия, согласно которой излучение обусловлено рекомбинацией свободных (зонных) электронов с ионизованными центрами свечения.

На рис. 2.6 представлена простейшая схема кристаллофосфора с одним типом центров свечения, относящаяся к случаю поглощения возбуждающей энергии центрами свечения. Происходящая при возбуждении ионизация центров свечения приводит к появлению свободных носителей заряда одного знака – электронов, а на центрах свечения образуются заряды противоположного знака – положительные дырки. Именно такая ситуация встречается для многих центров свечения в кристаллофосфорах соединений  $A^{II}B^{VI}$ . Электрон, попавший в зону проводимости (переход 1), отправляется блуждать по кристаллу и, встречаясь с ионизованным центром, воссоединяется с ним с излучением кванта энергии  $h\nu$  (переход 2). Длительность рассмотренного процесса не превышает  $10^{-8}$  с.

В действительности длительность свечения кристаллофосфоров значительно больше. Это обусловлено наличием в люминофорах дефектов, способных захватывать свободные носители. Они получили название электронных ловушек (ЭЛ).

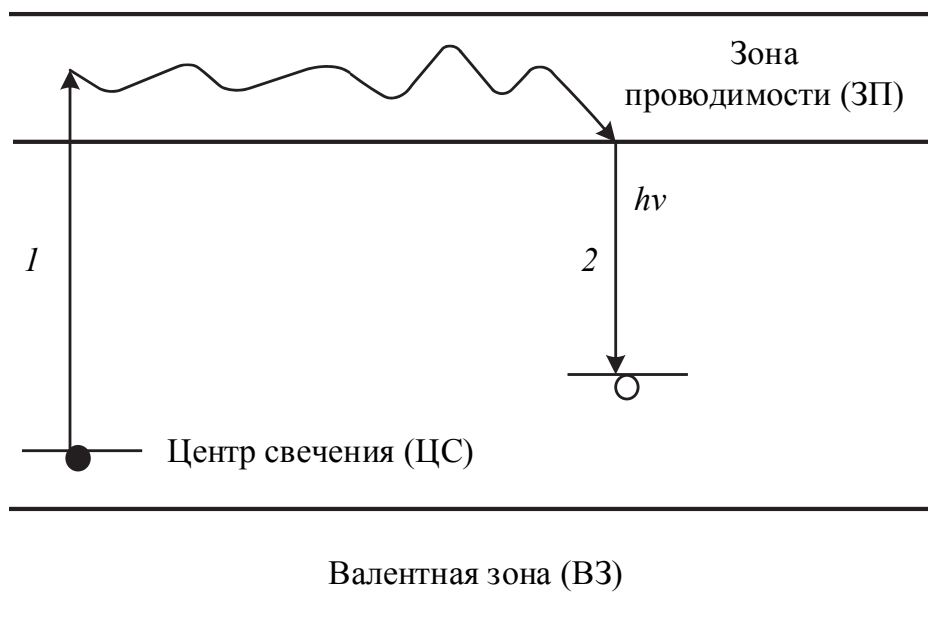


Рис. 2.6. Упрощенная зонная схема кристаллофосфора.  
Электронные переходы: 1 – возбуждение; 2 – излучение

Энергетические уровни электронных ловушек расположены значительно ближе к зоне проводимости, чем уровни центров свечения. В реальных люминофорах из-за наличия в кристаллической решетке разных по своей природе дефектов присутствует спектр электронных ловушек, представляющий собой набор уровней, расположенных на разных расстояниях от дна зоны проводимости. Упрощенная схема свечения кристаллофосфора с одним типом электронных ловушек представлена на рис. 2.7.

При наличии в люминофоре таких ловушек электроны, находящиеся в зоне проводимости, могут быть захвачены ими до рекомбинации с ионизованными центрами. Из-за близости энергетических уровней электронных ловушек к дну зоны проводимости попавшие на них электроны сравнительно легко (за счет энергии тепловых колебаний решетки) могут снова возвратиться в зону проводимости, причем неоднократно. Этим обстоятельством в основном и обусловлена значительная длительность (инерционность) рекомбинационного свечения.

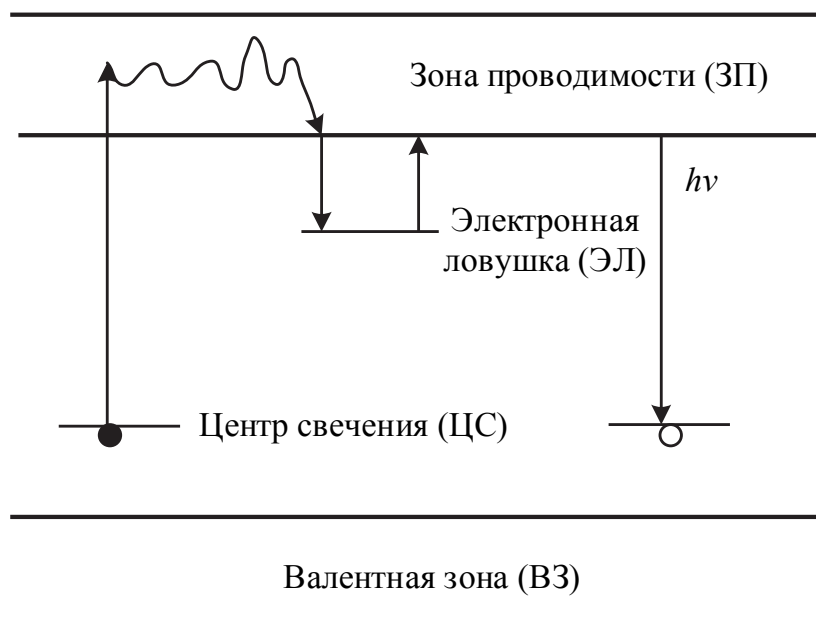


Рис. 2.7. Упрощенная зонная схема кристаллофосфора с одним типом электронных ловушек

Рассмотренные схемы рекомбинационного свечения относились к случаю поглощения возбуждающихся квантов непосредственно центром свечения. На практике возбуждение люминофоров чаще всего осуществляется коротковолновыми УФ, рентгеновскими и катодными лучами, когда поглощение энергии происходит в основном веществе.

В отличие от ранее приведенных схем в этом случае возбуждение люминофора (рис. 2.8) приводит к образованию в кристалле одновременно свободных электронов в зоне проводимости и дырок в валентной зоне (переход 1).

Опытные данные показывают, что спектр излучения рекомбинационного люминофора, состоящий из одной полосы, не зависит от того, где поглощается энергия (основным веществом или непосредственно центром свечения), т. е. в обоих случаях акт люминесценции соответствует рекомбинации электрона из зоны проводимости с ионизованным центром свечения.

Это означает, что ионизация центров в рассматриваемом случае происходит вследствие захвата ими образующихся при возбуждении свободных дырок в валентной зоне (реально переход электрона с центра свечения в валентную зону – переход 2 на рис. 2.8). Затем свободные электроны из зоны проводимости рекомбинируют с ионизованными центрами свечения (переход 3), выделяя при этом энергию в виде излучения.

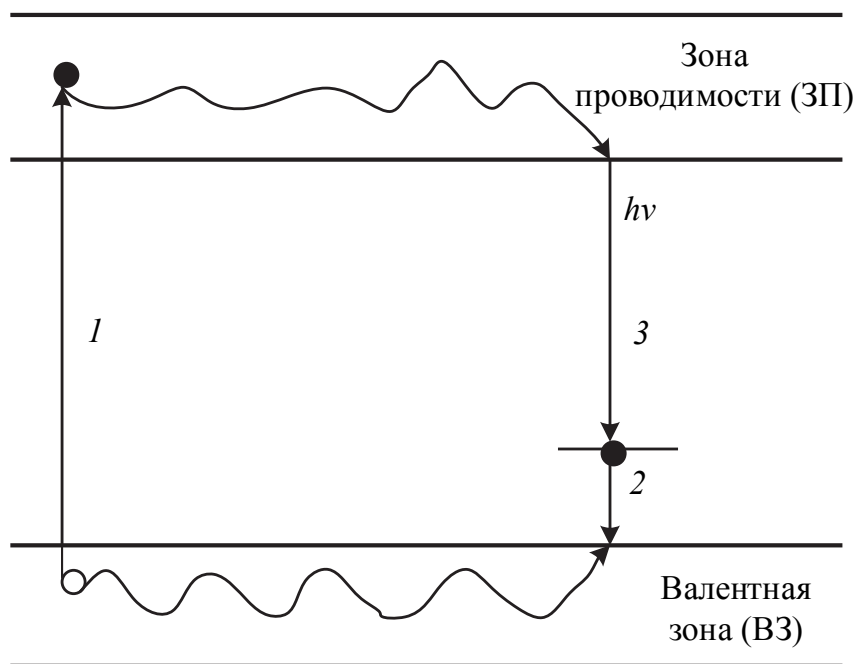


Рис. 2.8. Упрощенная схема электронных переходов при поглощении возбуждающей энергии в основном веществе:  
1–3 – электронные переходы

Если в люминофоре присутствуют электронные ловушки и центры тушения, то при возбуждении одновременно идут процессы размена энергии на этих дефектах. Общие потери энергии при поглощении в основном веществе оказываются значительно больше.

Рассмотренные модели свечения хорошо согласуются со многими экспериментальными данными. Однако ряд наблюдаемых опытных фактов не укладывается в эти модели. Например, параллельное изучение временной зависимости интенсивности люминесценции и фотопроводимости в кристаллофосфоре  $\text{CdS} : \text{Ag}$  показало, что после прекращения возбуждения уменьшение фототока происходит значительно медленнее затухания свечения. Для объяснения этого явления Лямбе и Клик предложили зонную модель, которая в значительной степени является перевернутой моделью Клязенса – Шона.

Согласно этой модели, уровень активатора, занятый в невозбужденном люминофоре электроном, расположен вблизи зоны проводимости (уровень *A* на рис. 2.9). Возбуждению отвечает переход 1, излучательный переход соответствует рекомбинации свободной дырки с локализованным на уровне активатора электроном (переход 2). Заключительным актом процесса является безызлучательный переход 3 электрона из зоны проводимости

на уровень активатора. Поскольку после испускания света электроны еще остаются в зоне проводимости, то фототок затухает медленнее, чем люминесценция. Однако эта модель не имеет достаточных экспериментальных подтверждений.

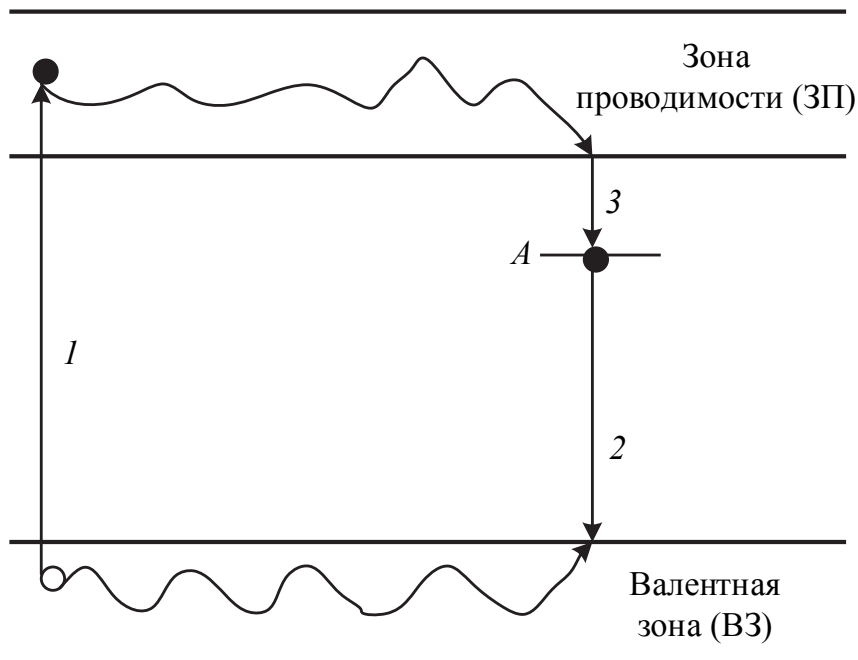


Рис. 2.9. Упрощенная модель электронных переходов, предложенная Лямбе – Кликком:  
1–3 – электронные переходы

В последнее время широкое признание получили идеи Пренера – Вильямса. Из практического опыта приготовления рекомбинационных люминофоров (в первую очередь это относится к соединениям  $A^{II}B^{VI}$ ) хорошо известно, что процесс формирования люминофоров происходит значительно эффективнее, когда в решетку основы люминофора вместе с активатором вводят примеси элементов VII (Cl, Br, J) или III (Al, Ga, In) группы, получивших название коактиваторов (соактиваторов).

По Пренеру и Вильямсу, если активатор и коактиватор находятся в кристалле по соседству, то возможна их ассоциация. Образование таких ассоциированных донорно-акцепторных пар приводит к перекрыванию волновых функций состояний активатора и донора, в результате чего возникает возможность непосредственного электронного перехода с уровня донора на уровень акцептора.

**Термостимулированная люминесценция.** Под термостимулированной люминесценцией (ТСЛ) понимают процесс, при котором аккумулированная в кристалле энергия внешнего ионизирующего

излучения преобразуется в энергию квантов света (фотонов) под действием теплового возбуждения, т. е. нагрева кристалла. Физический принцип работы термолюминесцентного детектора требует, чтобы в процессе облучения материала детектора энергия возбуждающего излучения была достаточна для образования в кристалле электронно-дырочных пар, т. е. создания электронов в зоне проводимости и дырок в валентной зоне. Для чистого кристалла-диэлектрика это означает, что энергия фотонного излучения должна превышать ширину запрещенной энергетической зоны  $E_g$ . Если же кристалл содержит в своем составе примеси или дефекты кристаллической решетки, то энергия фотонов, необходимая для образования зонных носителей заряда, может быть еще меньше ( $E_{\text{возб}} < E_g$ ) за счет ионизации этих примесных центров или дефектов кристаллической решетки. Ширина запрещенной зоны диэлектрических кристаллов составляет порядка 4–14 эВ. Отсюда следует, что облучение кристаллов светом ультрафиолетового или вакуумного ультрафиолетового диапазона, рентгеновскими или гамма-лучами, корпускулярным излучением может приводить к светозапасаению, т. е. к наблюдению ТСЛ облученных кристаллов.

Для понимания механизма данного процесса рассмотрим вначале чистый кристалл, обладающий дефектами, его зонная схема показана на рис. 2.10. Валентная зона и зона проводимости для диэлектрика разделены энергетической щелью  $E_g$ ,  $A$  – ловушки для электронов,  $B$  – ловушки для дырок, до облучения кристалла они не заполнены, т. е. пустые. Ловушки – дефекты кристаллической решетки (собственные или примесные), способные захватить зонные электроны или дырки. Под действием ионизирующего излучения создаются центры, обусловленные захватом электронов или дырок соответствующими ловушками ( $A$  и  $B$  показаны на рис. 2.10). После прекращения внешнего облучения при нагреве кристалла электрон, локализованный на ловушке  $A$ , может перейти в зону проводимости (переход 1). Такой зонный электрон в результате миграции по кристаллу может быть захвачен локализованной на центре  $B$  дыркой и рекомбинировать с ней (переход 2). Выделяющаяся в результате рекомбинации энергия выделяется в виде люминесценции. Это и есть термостимулированная люминесценция.

Переход 1 может быть инициирован также засветкой облученного кристалла фотонами из красной или инфракрасной области спектра, энергия которой достаточна для перевода электрона в зону проводимости. В этом случае происходит оптически

стимулированная люминесценция или фотостимулированная люминесценция (не путать с фотолюминесценцией, возникающей при фотовозбуждении!). Если глубина ловушек невелика, то освобождение электронов с уровней захвата и перевод их в зону проводимости могут происходить вследствие обычного теплового движения при комнатной температуре; для достаточно глубоких ловушек необходим дополнительный нагрев кристалла.

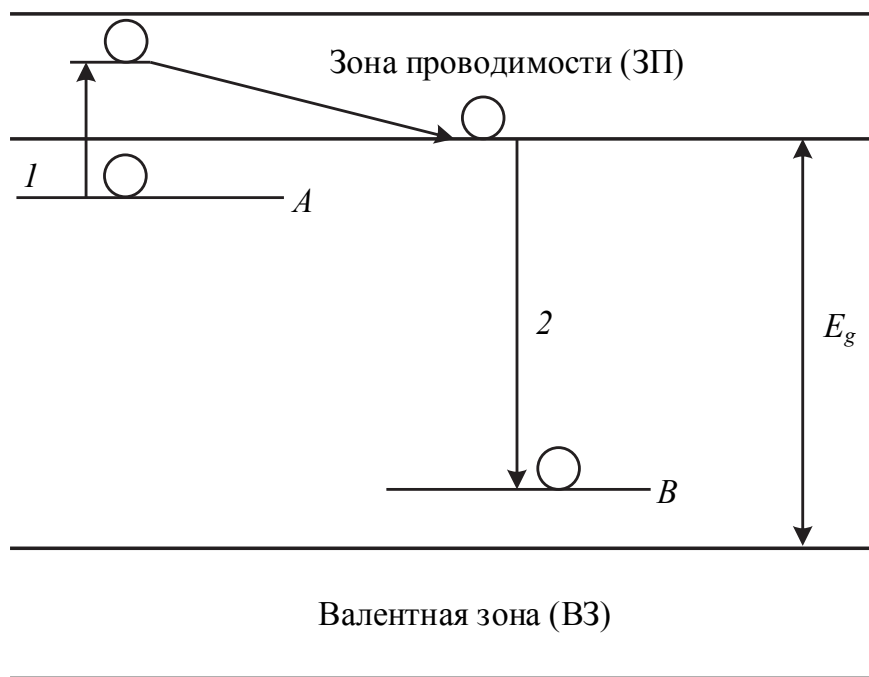


Рис. 2.10. Зонная схема диэлектрического кристалла с дефектами, иллюстрирующая механизм формирования ТСЛ:  
1, 2 – электронные переходы

Отличительной чертой этих процессов является разрушение центров, образующихся в результате облучения кристалла в процессе измерения термо- или фотостимулированной люминесценции независимо от способа возбуждения (нагрев, тепловое движение при фиксированной температуре, облучение инфракрасным светом). Таким образом, термолюминесценция сопровождается разрушением центров, созданных в кристалле под действием ионизирующего излучения.

Рассмотрим процесс термостимулированной люминесценции кристалла  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , активированного примесью ионов  $\text{Ag}^+$ . Для примера на рис. 2.11 показана схема энергетических уровней кристалла с примесью ионов серебра.

Ионизирующее излучение образует в кристалле электронно-дырочные пары. Зонный электрон и зонная дырка двигаются по

кристаллу, электрон с определенной вероятностью может быть захвачен электронной ловушкой с образованием  $A$ -центра, а дырка, в свою очередь, захватывается ионами серебра  $\text{Ag}^+$ , несущими эффективный отрицательный заряд. Последующий нагрев кристалла освобождает электрон с электронной ловушки  $A$  и переводит его в зону проводимости (переход 1). Затем электрон рекомбинирует с дыркой (переход 2), в результате чего ион активатора  $\text{Ag}^+$  оказывается в возбужденном состоянии  $\text{Ag}^{+*}$  (переход 3). Затем возбужденный ион релаксирует в нижнее возбужденное излучательное состояние  $\text{Ag}^{+*}$  с образованием фотонов кристаллической решетки, т. е. с передачей энергии в тепло (переход 4), и, наконец, в основное состояние с испусканием кванта люминесценции (переход 5) с определенной энергией, характерной для данного примесного центра.

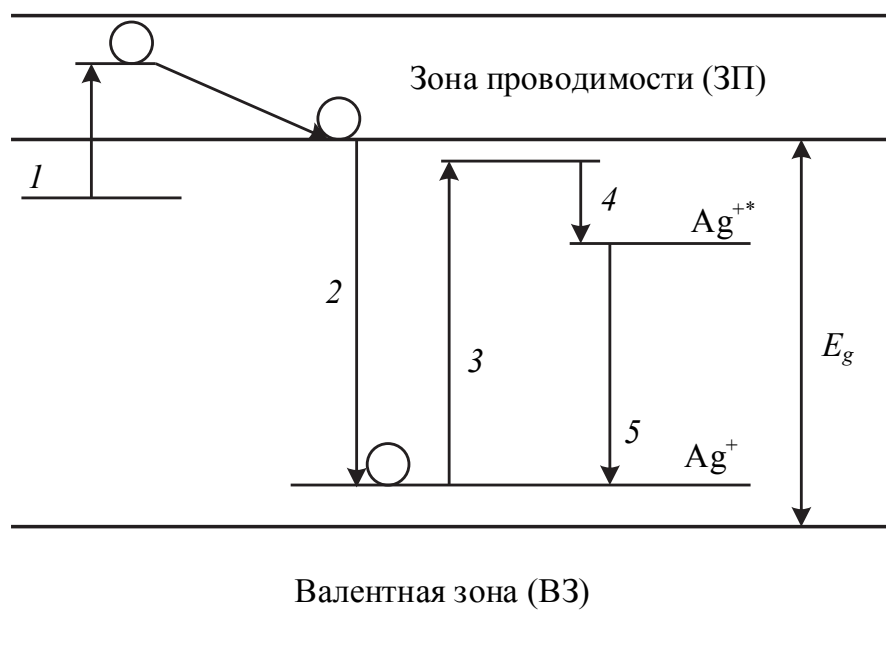


Рис. 2.11. Схема энергетических уровней кристалла с примесью ионов серебра  $\text{Ag}^+$ :  
1–5 – электронные переходы

Спектр люминесценции определяется природой активатора. Так, свечение  $\text{Ag}^+$  находится в ультрафиолетово-синей области,  $\text{Mn}^{2+}$  дает зелено-оранжевое свечение. Следовательно, одни и те же соединения могут обладать фото- и термолюминесценцией.

По сравнению с фотолюминесценцией можно указать следующие отличительные особенности процесса термолюминесценции.

Во-первых, спектр ТСЛ является характерным для ионов активатора, первоначально инкорпорированных в кристалл. Во-вторых,

центры, созданные внешним облучением кристалла, разрушаются в процессе измерения ТСЛ. Следовательно, термолюминесцентный дозиметр после процедуры измерения теряет информацию о поглощенной энергии (дозе) ионизирующего излучения.

На рис. 2.10 и 2.11 (см. на с. 42 и 43) упрощенно поясняется механизм ТСЛ, электронно-кинетическая модель которого в действительности выглядит сложнее. В частности, возможен обратный переход электронов на уровень  $a$  (рис. 2.12) из зоны проводимости, которые попали туда в результате термического возбуждения. Такая возможность учтена на рис. 2.12, где  $F$  – уровень электронных ловушек, а  $V$  – уровень захвата дырок дефектного или примесного происхождения. Рассмотрим кинетику термолюминесценции в соответствии с этой моделью.

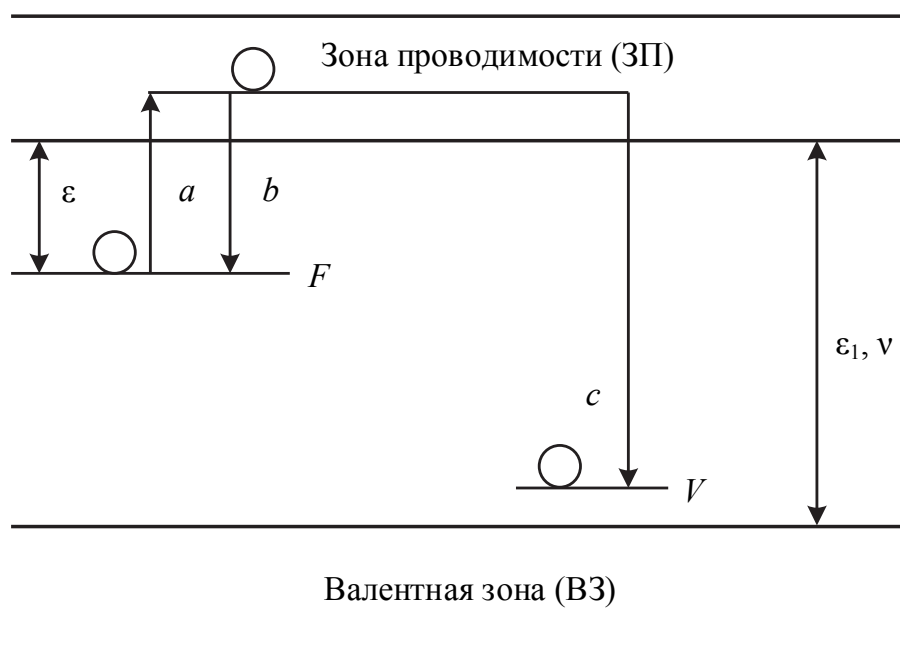


Рис. 2.12. Зонная схема, поясняющая кинетику термолюминесценции

Пусть первоначально кристалл подвергался воздействию ионизирующего излучения, в результате чего часть электронов из заполненной валентной зоны перешла в зону проводимости, а оттуда часть из них попала в ловушки  $F$ .

Вероятность  $W$  освобождения электрона в единицу времени из ловушки глубиной  $\varepsilon$  при температуре  $T$  имеет вид

$$W = \gamma^* \exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT}\right), \quad (2.8)$$

где  $\gamma^*$  – коэффициент, имеющий размерность частоты и связанный с частотой колебаний кристаллической решетки, называется частотным фактором;  $\varepsilon$  – энергия активации, фактически это потенциальный барьер для электрона, находящегося на ловушке, представляющей собой потенциальную яму;  $k$  – постоянная Больцмана, равная  $8,625 \cdot 10^{-5}$  эВ/К. Очевидно, что вероятность  $W$  растет при нагреве кристалла и зависит от глубины ловушки.

При нагреве кристалла до температуры  $T$  (термическое возбуждение) электроны с некоторой вероятностью могут перейти с уровней  $F$  в зону проводимости (переход  $a$ ), а оттуда попасть на уровень  $V$ , в результате чего возникает люминесценция; одновременно возможен обратный переход (переход  $b$ ) электронов из зоны проводимости на уровни  $F$  (рис. 2.12).

Интенсивность ТСЛ будет определяться количеством электронов, захваченных на ловушках, т. е. поглощенной кристаллом энергией – поглощенной дозой.

Процедура измерения поглощенной дозы излучения термолюминесцентным методом сводится к тому, что предварительно облученный кристалл нагревается и в процессе нагрева измеряется интенсивность люминесценции. Кривая, выражающая зависимость интенсивности люминесценции от температуры люминофора при нагреве с постоянной скоростью, называется кривой термовысвечивания. Полная светосумма (площадь под кривой), выделившаяся в процессе нагрева, является мерой поглощенной дозы. Типичный вид кривой термовысвечивания показан на рис. 2.13. Она может иметь один или несколько пиков, соответствующих ловушкам с различной глубиной относительно зоны проводимости.

**Оптически стимулированная люминесценция.** В последние годы все более популярным методом регистрации ионизирующих излучений становится оптически стимулированная люминесценция (ОСЛ). Физические и аппаратные аспекты применения ОСЛ активно развиваются в ведущих дозиметрических лабораториях мира. Основными преимуществами ОСЛ-дозиметрии при сравнении ее с традиционной термолюминесцентной дозиметрией являются отсутствие необходимости нагрева ТЛ-детекторов и связанных с этим проблем, таких как обеспечение разнообразных и воспроизводимых законов изменения температуры, термическое тушение люминесценции, приводящее к зависимости выхода ТЛ от скорости нагрева, тепловое излучение нагретых элементов блока детектирования.

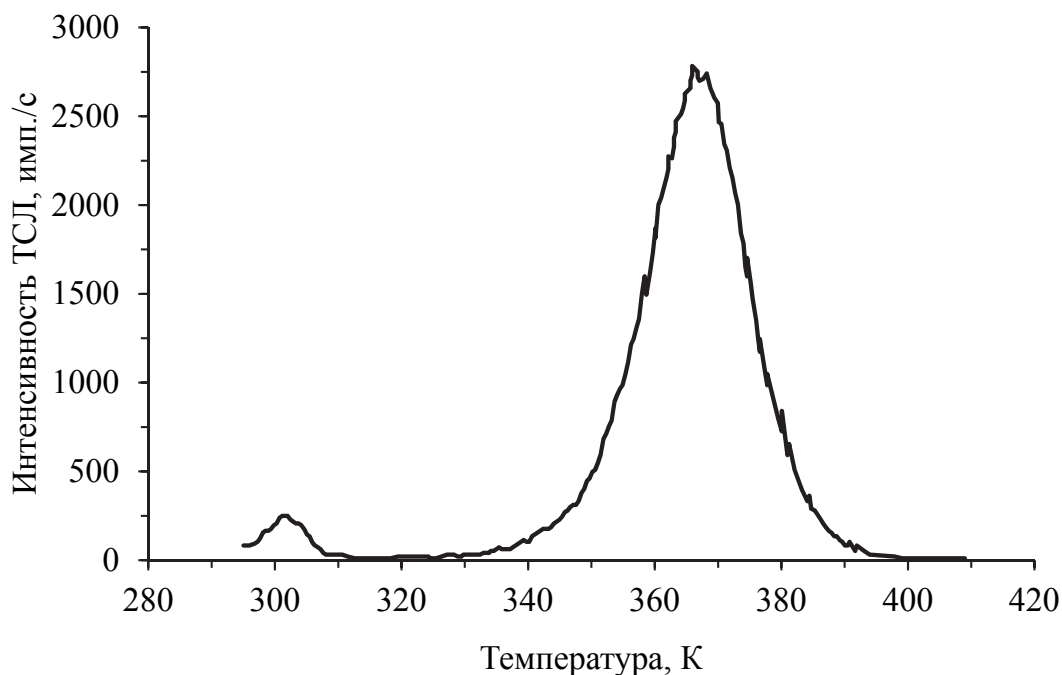


Рис. 2.13. Типичный вид кривой термовысвечивания кристалла-диэлектрика, облученного рентгеновским излучением [6]

В основе метода ОСЛ лежит оптическая ионизация (стимуляция) уровней захвата носителей заряда, заполненных при облучении кристалла ионизирующим излучением, и последующая регистрация люминесценции, обусловленная рекомбинацией освобожденных с ловушек носителей заряда на центрах люминесценции. Выход ОСЛ, как и ТСЛ, пропорционален числу носителей заряда, локализованных на ловушках, что фактически определяется поглощенной дозой ионизирующего излучения. По мере освобождения ловушек выход рекомбинационной ОСЛ будет падать. Типичная зависимость выхода ОСЛ от времени показана на рис. 2.14. Мерой дозы является площадь под кривой или пиковая интенсивность ОСЛ. В то же время эти параметры зависят от интенсивности и длины волны стимулирующего света.

Для каждого кристалла, применяемого в качестве ОСЛ-детектора, интенсивность и длина волны стимулирующего света подбираются индивидуально. И, естественно, при этих определенных оптимальных параметрах ОСЛ-детекторы, как и ТЛ-детекторы, требуют предварительной градуировки по дозе.

В качестве источников стимулирующего света используются лампы накаливания, галогенные, ксеноновые или ртутные лампы, а в последнее время — лазеры или полупроводниковые светоизлучающие диоды. Последние источники стимуляции компактны

и обеспечивают необходимую интенсивность светового потока в видимой и ближней инфракрасной области спектра. Отделение сигнала ОСЛ от возбуждающего света в простейшем случае обеспечивается применением селективных оптических светофильтров. Другой способ – использование временной селекции при импульсном возбуждении, при котором сигнал ОСЛ регистрируется во временных интервалах между возбуждающими импульсами света. В качестве приемника сигнала ОСЛ применяются фотоэлектронные умножители.

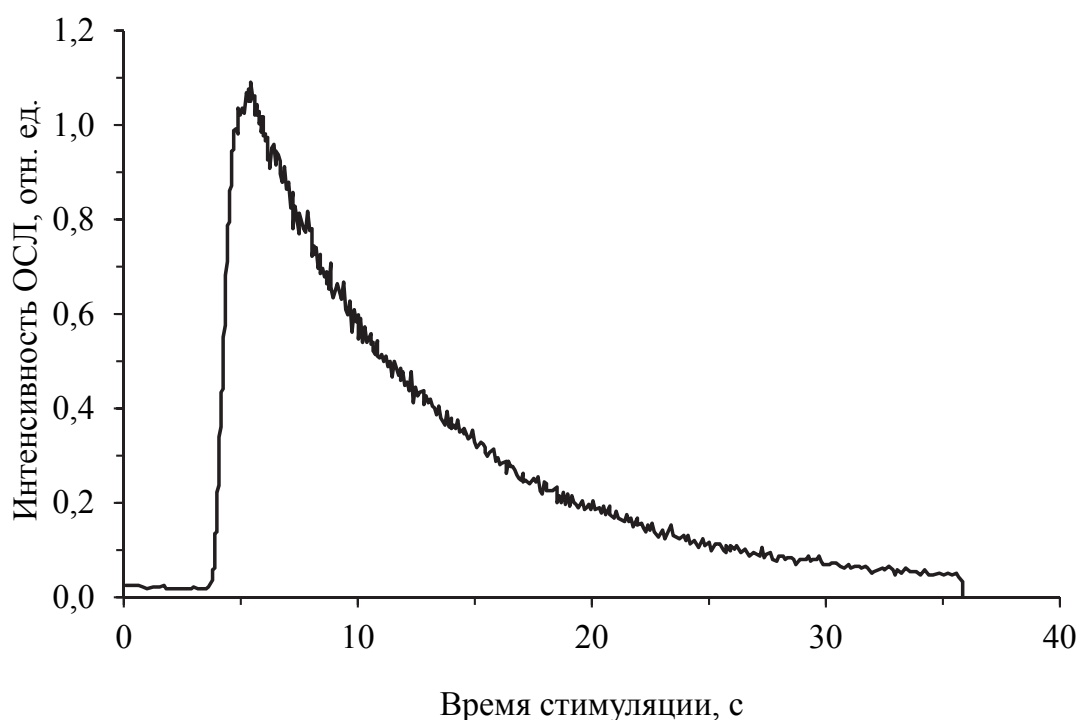


Рис. 2.14. Типичная зависимость выхода ОСЛ от времени [6]

На рис. 2.15 (кривая 1) представлена зависимость выхода ОСЛ от длины волны возбуждающего (стимулирующего) света для детекторов на основе  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 : \text{C}$ . Кривая 2 показывает реальный экспериментальный спектр стимулирующего излучения. Вид спектральной зависимости выхода ОСЛ обусловлен распределением по энергии оптически активных ловушек носителей заряда. «Оптическая глубина» этих ловушек составляет 1,4–3,0 эВ (425–900 нм). Каждая ловушка обладает определенным сечением ионизации, поэтому для каждой ловушки существует свой оптимальный диапазон длин волн, при котором ее опустошение происходит с наибольшей скоростью и полнотой.

При несовпадении энергии стимулирующего кванта с «оптической глубиной» залегания ловушки ионизация происходит за более

длительное время и требует большей интенсивности стимулирующего света. Важно, что глубина ловушки (энергия активации), определенная из кривой термовысвечивания, отличается от «оптической глубины» ловушки, устанавливаемой из спектра возбуждения ОСЛ. Например, для  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 : \text{C}$  энергия термической активации ловушки составляет приблизительно 1 эВ, а «оптическая глубина» ловушки, как видно на рис. 2.15, составляет около 2,5 эВ (спектр имеет максимум в области 500 нм).

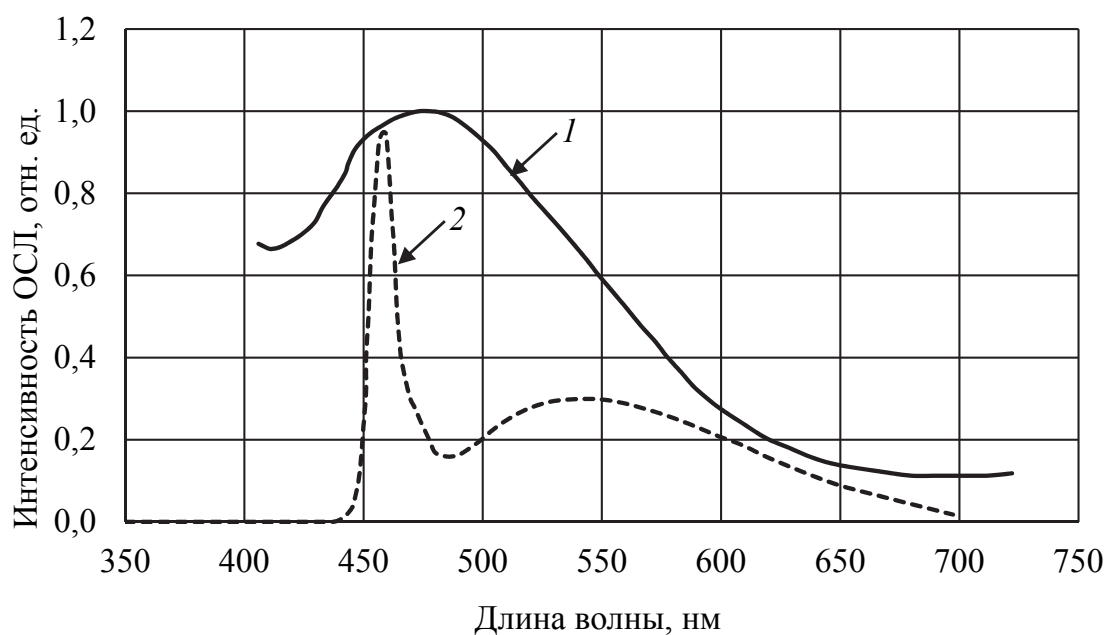


Рис. 2.15. Зависимость выхода ОСЛ от длины волны стимулирующего света (1) и спектр стимулирующего излучения (2) для детекторов на основе  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 : \text{C}$  [6]

Рассмотренные энергетические модели люминофоров – зонная модель кристаллофосфоров и модель потенциальных кривых для люминофоров с внутрицентровым механизмом свечения служат основой для объяснения люминесцентных и других свойств этих соединений.

### **Основные типы кристаллофосфоров и особенности преобразования поглощенной люминофором энергии при различных способах возбуждения**

Типичными представителями кристаллофосфоров с рекомбинационной люминесценцией являются цинксulfидные люминофоры и вся группа люминофоров на основе халькогенидов цинка и кадмия. Около половины всех промышленных марок люминофоров принадлежат этому классу.

Люминофоры с преобладанием внутрицентральной люминесценции отличаются от рекомбинационных значительно большей шириной запрещенной зоны. К их числу относятся прежде всего галоидные, в особенности щелочно-галоидные кристаллофосфоры, широко используемые как сцинтилляторы. Они являются частыми объектами исследования, что отчасти связано с простотой состава основания люминофора, что значительно облегчает интерпретацию наблюдаемых явлений. Соединения со сложным составом содержат значительное число структурных дефектов, препятствующих эффективной передаче энергии возбуждения к центрам свечения. При интерпретации ряда особенностей люминесценции этот класс люминофоров рассматривается как модельный.

Помимо щелочно-галоидных кристаллов к числу люминофоров с преобладанием внутрицентральной люминесценции относятся кристаллофосфоры на основе солей кислородсодержащих кислот – фосфатов, силикатов, вольфраматов, оксидов. Большую часть из них составляют люминофоры с такими ионами-активаторами, как Mn, Pb, Bi, Sn, Sb. Но среди них есть и самоактивированные люминофоры, центры свечения которых образованы собственными дефектами или структурными элементами основной решетки, например вольфрамат кальция. Как правило, такие люминофоры представляют собой соединения переходных *d*-элементов, ионы которых образуют с окружающими ионами кислорода анионные комплексы, определяющие спектр излучения.

Промежуточное положение между фотопроводящими люминофорами и люминофорами с преобладанием внутрицентральной люминесценции занимают кристаллофосфоры на основе сульфидов щелочно-земельных металлов, такие как  $\text{CaS} : \text{Bi}$ ,  $\text{CaS} : \text{Cu}$  и др. С одной стороны, им присущи характерные признаки рекомбинационной люминесценции, а с другой, обладая относительно большой шириной запрещенной зоны, они при активации рядом примесей во многих отношениях ведут себя подобно щелочно-галоидным люминофорам.

Часто в отдельные группы выделяют полупроводниковые люминофоры класса  $\text{A}_3\text{B}_5$  (на основе фосфидов и арсенидов галлия) и люминофоры с линейчатыми спектрами. Это связано не только с их составом и свойствами, но и с особенностями истории их развития и применения.

При фотовозбуждении поглощение энергии может происходить непосредственно центрами свечения. Поэтому эффективными

фотолюминофорами являются люминофоры, основная решетка которых не способна передавать поглощенную энергию излучающим центрам.

При возбуждении катодными лучами, рентгеновским и ядерными излучениями энергия возбуждающих частиц или фотонов на несколько порядков выше энергии возбуждения или ионизации центра свечения. В этом случае поглощение происходит во всей массе люминофора и эффективность передачи поглощенной энергии центрам свечения служит важнейшим условием достижения высокого выхода люминесценции, т. е. наибольшей степени преобразования подводимой к люминофору энергии в излучение. Существует несколько механизмов передачи энергии, из которых основными являются электронно-дырочный и экситонный.

**Электронно-дырочный механизм.** Близкая величина выхода катодо-, рентгено- и радиолюминесценции у широко используемых в технике цинксulfидных люминофоров и независимость его от энергии квантов рентгеновского и гамма-излучения свидетельствуют о том, что механизм передачи энергии во всех этих случаях в основных чертах остается одинаковым. Первичные высокоэнергетические электроны, поглощаемые веществом или образующиеся в результате взаимодействия решетки с высокоэнергетическими (например, рентгеновскими) квантами, вызывают ионизацию атомов основного вещества, приводящую в конечном итоге к образованию в кристалле низкоэнергетических возбужденных состояний, к числу их, прежде всего, относятся электронно-дырочные пары, которые и являются переносчиками возбуждения к центру свечения. Подтверждением их присутствия является появление у возбужденного люминофора фотопроводимости.

В зависимости от своей природы одни из центров свечения с большей вероятностью захватывают электроны, другие, наоборот, – дырки. Свечение может возникать не только в результате непосредственной рекомбинации на центре свечения, но также при рекомбинации на дефектах, пространственно удаленных от центра свечения с последующей резонансной передачей энергии излучающим центрам, однако такой механизм встречается реже. Электроны и дырки в реальных кристаллофосфорах рекомбинируют не только на центрах свечения, но и на различных собственных дефектах решетки, играющих роль центров безызлучательной рекомбинации. В условиях возникающей конкуренции нескольких видов

центров рекомбинации процессы рекомбинационного свечения резко усложняются. Кроме того, рекомбинационная люминесценция лишь в редких случаях осуществляется без промежуточных длительных локализаций электронов и дырок на структурных дефектах кристаллической решетки, играющих роль ловушек для электронов и дырок. В связи с этим рекомбинационная люминесценция кристаллофосфоров значительно более инерционна, чем внутрицентровая, и кинетика ее может быть очень сложной.

**Экситонный механизм передачи энергии.** В отличие от рассмотренного выше механизма, в ряде люминофоров наблюдается эффективная передача энергии без участия в ней свободных носителей заряда. Поэтому предполагается, что перенос энергии может осуществляться с помощью особых перемещающихся по кристаллу возбужденных состояний – экситонов (это понятие введено советским физиком Я. И. Френкелем). При возбуждении, например, энергиями, несколько меньшими ширины запрещенной зоны, электрон и дырка могут не отделяться друг от друга, а оставаясь связанными силами кулоновского притяжения, перемещаться по кристаллу.

Экситонный механизм возбуждения наблюдается в щелочно-галогенидных кристаллах с ионной связью и относительно малой величиной диэлектрической проницаемости (энергия связи между электроном и дыркой велика). В данной системе это эквивалентно тому, что электрон не отрывается полностью от иона галогена, т. е. по кристаллу мигрирует возбужденное состояние аниона – анионный экситон. При встрече с дефектами решетки экситоны распадаются, отдавая при этом свою энергию. Если дефектом служит центр свечения, происходит его возбуждение. В сульфидных люминофорах, обладающих относительно большой величиной диэлектрической проницаемости, электрон и дырка, образующие экситон, слабо связаны друг с другом, и потому экситон стабилен только при низких температурах. В некоторых кристаллах при возбуждении в экситонной полосе поглощения наблюдается высокий выход люминесценции в полосе излучения активатора. Этот экспериментальный факт подтверждает, что механизм передачи энергии к центрам свечения обусловлен их взаимодействием с экситонами.

Рассмотренные выше процессы переноса энергии – электронно-дырочный и экситонный – происходят благодаря существованию

в кристаллах подвижных электронов, дырок и экситонов, свойства которых не зависят от типа примесного иона, являющегося ядром центра свечения.

**Резонансный механизм.** В некоторых системах, чаще всего в люминофорах с двумя активаторами, существует резонансный механизм миграции энергии по кристаллу. Этот механизм реализуется при взаимодействии друг с другом двух и более квантово-механических систем, у которых разности между энергиями возбужденного и основного состояний совпадают. Если взаимодействующие системы – примесные центры, то происходит перенос энергии между центрами. Свечение, возникающее при резонансном переносе энергии между центрами разного типа, называется *сенсibilизированной люминесценцией*. Примесный атом, который поглощает энергию и затем передает ее центру свечения, называется *сенсibilизатором*.

Часто сенсibilизатор одновременно является и активатором. При резонансном механизме передача энергии осуществляется на расстояния порядка нескольких десятков межатомных расстояний. Этот вид свечения характерен для галофосфатных люминофоров с общей формулой  $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{Ca}(\text{F},\text{Cl})_2 : \text{Sb} \cdot \text{Mn}$ , широко используемых в люминесцентных источниках света. Сенсibilизатором в данной системе является сурьма, которая поглощает свечение паров ртути и передает его марганцу. Описанный механизм подтверждается спектром поглощения данного люминофора.

**Механизм кооперативной сенсibilизации.** Резонансное взаимодействие между центрами оказалось одной из главных причин кооперативных оптических явлений, в которых при возбуждении взаимодействуют сразу несколько центров. Кооперативные процессы отчетливо выражены в кристаллах с редкоземельными активаторами. Редкоземельные ионы обладают в кристаллических матрицах развитой системой электронных состояний, переход из которых в основное состояние происходит с малой вероятностью. Наличие большого числа таких возбужденных состояний, обладающих большими временами жизни (миллисекунды и более), позволяет удерживать в этих состояниях значительное количество ионов активаторов, что и дает возможность осуществить кооперативное возбуждение.

Механизм кооперативной сенсibilизации был открыт кандидатом физико-математических наук В. В. Овсянкиным

и членом-корреспондентом РАН П. П. Феофиловым в 1966 г. При таком способе передачи энергии можно получить видимое свечение при возбуждении люминофора инфракрасным (ИК) светом. Авторы наблюдали видимое свечение Tm в кристаллах  $\text{BaF}_2 : \text{Yb}, \text{Tm}$  при возбуждении их ИК-светом, который поглощался ионами иттербия. Поскольку свечение наблюдалось при высоких концентрациях Yb, авторы предположили, что в такой ситуации возможна одновременная передача энергии от двух ионов  $\text{Yb}^{3+}$  к одному иону  $\text{Tm}^{3+}$  (более подробно об антистоксовой люминесценции и антистоксовых люминофорах изложено в подразделе 6.7).

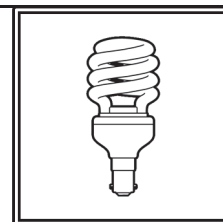
Из рассмотрения различных механизмов возбуждения видно, что каждый из них зависит от структурных особенностей конкретного основного вещества люминофора и условий его возбуждения. Поскольку именно механизмы возбуждения определяют эффективность люминесценции, их необходимо учитывать при практическом применении люминесцирующих материалов.

**См. литературу [2–5, 6, 8].**

---

## Раздел 3

# ОСНОВНЫЕ КЛАССЫ СОЕДИНЕНИЙ, ИСПОЛЬЗУЕМЫХ В КАЧЕСТВЕ ОСНОВЫ КРИСТАЛЛОФОСФОРОВ



Число веществ, которые могут быть использованы в качестве основы неорганических люминофоров, достаточно велико. Однако исторически на практике ранее применялись следующие классы соединений: халькогениды металлов II группы (сульфиды и селениды цинка, кадмия, кальция, стронция и их твердые растворы), фосфаты металлов, силикаты и германаты, оксиды, вольфраматы, соединения редкоземельных элементов (РЗЭ), станнаты, молибдаты, галогениды щелочных металлов. К настоящему времени спектр соединений, являющихся основой неорганических люминофоров, расширился и включает также титанаты металлов, фториды, бораты, алюминаты и другие соединения. Как будет показано ниже, многие марки люминофоров состоят из многокомпонентных смесей люминофоров с разными спектральными свойствами для достижения заданных эксплуатационных характеристик в соответствии с областями использования.

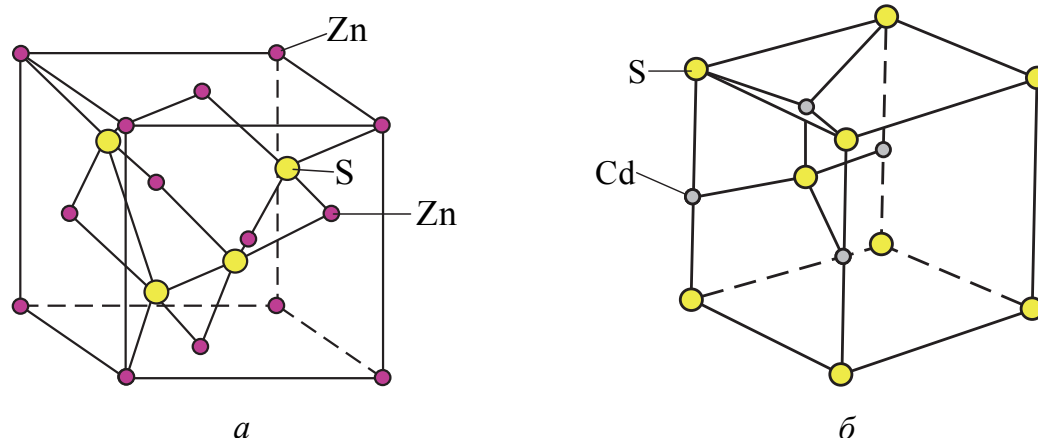
### 3.1. Халькогениды элементов II группы

Из сульфидов подгруппы цинка наиболее изучены сульфиды цинка и кадмия и их твердые растворы. Основные физические свойства халькогенидов цинка и кадмия приведены в таблице (см. на с. 56).

Сульфид цинка дает непрерывный ряд твердых растворов как с сульфидом кадмия, так и с селенидами цинка и кадмия. Параметры решетки сульфида цинка при введении этих веществ увеличиваются, что сопровождается перемещением спектров излучения в сторону длинных волн с ростом количества сульфида кадмия и селенида цинка в твердом растворе. В ряду твердых растворов халькогенидов ширина запрещенной зоны изменяется от 3,7 эВ у чистого сульфида цинка до 2,2 эВ у теллурида цинка и 1,5 эВ

у теллурида кадмия. Вследствие этого на основе сульфида цинка и его твердых растворов можно получить люминофоры с излучением от синего до красного, т. е. с излучением во всей видимой области спектра.

Все халькогениды кристаллизуются в двух модификациях – кубической (сфалерит) и гексагональной (вюрцит) (рисунок). Любой катион в решетке сфалерита или вюрцита окружен четырьмя ближайшими соседями-анионами, расположенными в вершинах тетраэдра. Однако в случае вюрцита тетраэдр несколько искажен, один из анионов оказывается более удаленным по сравнению с тремя остальными. Структуры вюрцита и сфалерита как геометрически, так и энергетически мало отличаются друг от друга и поэтому легко образуют кристаллические сростки и поли типы.



Типы кристаллических структур, присущие соединениям  $A_2B_6$ :

$a$  – сфалерит ( $CdSe$ ,  $ZnS$ );  $b$  – вюрцит ( $CdS$ ,  $ZnS$ )

Температура фазового перехода определена только для сульфида цинка ( $1020^\circ C$ ), причем кинетика перехода сильно зависит от наличия в кристаллах примесей-активаторов, от газовой среды, в которой происходит кристаллизация, от природы плавней, используемых при синтезе люминофоров. Поэтому халькогенидные люминофоры, как правило, представляют собой смесь обеих модификаций. Хотя для всех соединений найдены обе кристаллические модификации, в обычных условиях синтеза люминофоров сульфид кадмия имеет только гексагональную модификацию, а селенид цинка – только кубическую. Эта особенность оказывает влияние на структуру твердых растворов. Примесь сульфида кадмия способствует образованию гексагональной структуры  $ZnS-CdS$ , а примесь селенида цинка – кубической.

Основные физические свойства халькогенидов цинка и кадмия [2]

Соединение	Структура	Параметры решетки, нм		Длина связи, нм	$\varepsilon$	$T_{пл}, ^\circ\text{C}$	Равновесное давление пара		$\Delta E, \text{эВ}$	Тип проводимости	$\rho, \text{Ом} \cdot \text{см}$	Плотность, $\text{г/см}^3$
		$a$	$c$				$10^{-5} \text{ Па}$	атм				
ZnS	Сфалерит	0,54093	—	0,234	8	1780	3,62	3,7	3,7	$n$	$10^2$	4,102
	Вюрцит	0,38200	0,62600	—	—	—	—	—	—	—	—	4,087
CdS	Сфалерит	0,58200	—	0,252	7–9	1405	3,72	—	2,4	$n$	$10^{-2}$	4,820
	Вюрцит	0,41368	0,67163	—	—	—	—	—	—	—	—	—
ZnSe	Сфалерит	0,56687	—	0,245	8	1520	0,52	—	2,7	$(p)$	$10^{-2}$	5,420
	Вюрцит	0,40030	0,65400	—	—	—	—	—	—	—	$10^6$	—
CdSe	Сфалерит	0,60500	—	0,262	9,7–10,7	1264	0,40	—	1,7	$n$	$10^{-2}$	5,810
	Вюрцит	0,42980	0,70150	—	—	—	—	—	—	—	—	—
ZnTe	Сфалерит	0,61037	—	0,264	10	1290	0,61	—	2,2	$(p)$	$10^{-1}$	5,810
	Вюрцит	0,42700	0,69900	—	—	—	—	—	—	—	$10^{-2}$	—
CdTe	Сфалерит	0,64810	—	0,280	11	1100	0,226	—	1,5	$n$	$10^{-2}$	6,200
	Вюрцит	—	—	—	—	—	—	—	—	$p$	$10^{-1}$	—

Как видно из таблицы, почти все халькогениды представляют собой соединения с электронным типом проводимости. Для теллурида цинка характерна дырочная проводимость, а для теллурида кадмия – как электронная, так и дырочная. В условиях синтеза люминофоров сульфид и селенид цинка имеют очень высокое сопротивление ( $10^{12}$  Ом · см). Лишь специальными условиями легирования удастся получить сульфид и селенид цинка с низким удельным сопротивлением ( $10^{-2}$ – $10$  Ом · см). Кристаллофосфоры на основе сульфида цинка и его твердых растворов с сульфидом кадмия или селенидом цинка применяют в качестве фото-, катодо-, рентгено- и электролюминофоров при изготовлении экранов дисплеев, в радиолокационных трубках, электронно-оптических преобразователях и др. Сульфиды щелочно-земельных металлов (Ca, Sr, Ba) кристаллизуются в кубической гранецентрированной структуре типа NaCl. Сульфиды бария, стронция, кальция и их твердые растворы используются для изготовления светящихся красок. Эти люминофory обладают наиболее длительным послесвечением (до нескольких суток). Однако данные люминофory необходимо защищать от действия атмосферного воздуха, поскольку содержащаяся в нем влага приводит к потере люминесцентных свойств. В качестве фото- и катодоллюминофоров применяют также класс соединений более сложного состава с общей формулой:  $M_2RB_3 : A$ , где M – Ba, Sr, Ca; R – Zn, Cd, Hg; B – S, Se, Te; A – активаторы Mn, Eu, Nb и др. Основным методом синтеза сульфидов цинка или твердого раствора сульфида цинка и кадмия – это осаждение из растворов сульфатов сероводородом или раствором сульфида аммония (более подробное описание особенностей технологии получения сульфидов рассмотрено ниже). При этом образуются тонкодисперсные порошки с размером агрегатов единицы и десятки микрон и размером первичных частиц – десятки нанометров.

Размер частиц исходных сульфидов во многом определяет гранулометрический состав порошков люминофоров. Содержание микропримесей в полупродуктах должно быть менее  $10^{-5}\%$  тяжелых металлов. Содержание при этом основного вещества значительно меньше, чем 100%. Основные примеси – это вода, оксиды металлов, сульфаты.

Сульфиды щелочно-земельных металлов получают сульфированием карбонатов металлов смесью серы и крахмала в присутствии различных солевых смесей или сульфированием оксидов сероуглеродом.

Теллурид цинка и кадмия синтезируют в основном методом сплавления компонентов. Этим методом можно синтезировать сульфиды и селениды цинка и кадмия, но этот метод из-за неудовлетворительных технико-экономических показателей не получил распространения. Известен способ получения бинарных соединений из паров компонентов, пригодный для всех халькогенидов элементов II группы, но по ряду причин он также не нашел широкого применения.

Среди основных химических свойств халькогенидов элементов II группы, влияющих на их состав и, соответственно, люминесцентные свойства, является способность к окислению и гидролизу в присутствии кислорода воздуха и паров воды, заметной диссоциации при повышенных температурах, что необходимо принимать во внимание при синтезе люминофоров.

### **3.2. Фосфаты металлов II группы**

Люминофоры на основе фосфатов являются одними из наиболее эффективных преобразователей рентгеновского и гамма-излучения в видимый свет. Их энергетический выход радиolumинесценции может достигать 5%, что является довольно высоким значением для радиolumинофоров. Кроме того, фосфатные люминофоры обладают хорошей радиационной стабильностью. Люминофоры на основе фосфатов, в частности  $Zn_3(PO_4)_2 : Mn^{2+}$ , являются нетоксичными химическими соединениями, что важно для их использования в медицинских целях в составе фармакологических препаратов, чувствительных к рентгеновскому и гамма-излучению.

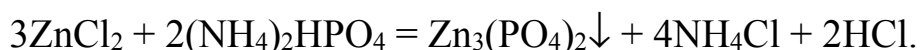
Среди фосфатов наиболее широкое применение нашли фосфаты кальция, используемые для синтеза ламповых люминофоров (люминесцентных источников света), в частности галофосфаты состава  $Ca_5(PO_4)_3F_xCl_{1-x}$ , а также фосфат цинка. Люминофоры на основе двойных фосфатов кальция и магния при активации Tl применяются в люминесцентных лампах УФ-излучения. Фосфат цинка является основой для синтеза катодolumинофоров с красным цветом свечения. Люминофор на его основе с ионом-активатором Mn входит в состав нескольких триад люминофоров для плазменных панелей. На основе монофосфата стронция при активации его РЗЭ получают эффективные малоинерционные катодolumинофоры. Разнообразие люминесцентных свойств фосфатных систем определяется наличием в них большого числа

полиморфных модификаций, относительной рыхлостью решеток, создающих благоприятные условия для формирования центров свечения люминофора.

Большое значение в технологии фосфатных люминофоров имеет гидрофосфат кальция  $\text{CaHPO}_4$ , являющийся основным компонентом для получения монофосфата и галофосфатов кальция методом твердофазного спекания. Установлено, что форма и размер частиц порошка  $\text{CaHPO}_4$  определяют такие же свойства люминофора и тем самым его качество.

Для получения монофосфатов металлов II группы используют в основном два метода: осаждение из водных растворов и твердофазный синтез при повышенных температурах.

Монофосфат цинка получают методом осаждения из растворов. В качестве исходных компонентов используют растворы солей цинка ( $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ ), в качестве осадителя – растворы диаммонийфосфата  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ . Образование монофосфата цинка протекает в соответствии со следующим суммарным уравнением:



При получении фосфатов кальция из растворов в качестве побочного нежелательного продукта образуется гидроксиапатит, заметно ухудшающий свойства люминофора. Поэтому монофосфаты кальция или магния получают прокаливанием смеси карбонатов и фосфата аммония, либо карбонатов и дифосфатов магния и кальция.

Для получения галофосфатов кальция в качестве исходных компонентов используют  $\text{CaHPO}_4$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{CaCO}_3$ . Их смешивают в определенных соотношениях, нагревают до  $1100^\circ\text{C}$ , при этом происходит ряд термических превращений компонентов, сопровождающихся выделением газообразных продуктов разложения: воды, углекислого газа,  $\text{POF}_3$ . Наряду с многочисленными вариантами усовершенствования твердофазных методов синтеза существует ряд патентов и статей, где предложены методы получения их из растворов.

Разработана новая технология синтеза люминофоров  $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 : \text{Mn}^{2+}$  золь-гель методом из водных растворов, обладающих эффективной люминесценцией при возбуждении рентгеновским излучением. Синтез позволяет направленно регулировать цвет свечения получаемых люминофоров от красного до зеленого путем варьирования температуры обработки в интервале  $800\text{--}1000^\circ\text{C}$ .

Синтез люминофоров  $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 : \text{Mn}^{2+}$  осуществляли путем формирования геля из водных растворов исходных компонентов

(нитратов цинка и марганца) с последующей высокотемпературной обработкой полученного полупродукта. В качестве реагента образования гелей применяли ортофосфорную кислоту (образование геля в кислой среде) или однозамещенный фосфорнокислый аммоний (проведение процесса в нейтральной среде). При этом для повышения выхода целевого продукта и уменьшения его дисперсности в раствор добавляли этиловый спирт. Использование золь-гель метода позволяло получить исходный материал с малым размером частиц. Содержание активатора (марганца), вводимого в люминофор, варьировали в диапазоне 0,7–10,0 мол. %. Для получения образцов стехиометрического состава исходные компоненты брали в эквивалентных количествах. После образования геля отделяли от раствора, промывали бидистиллированной водой и сушили в вакууме. Высушенный осадок подвергали многоступенчатому отжигу при температурах 600, 800, 900 и 1000°C с промежуточным охлаждением и размолот между ступенями отжига. Такой способ термообработки применяли для промежуточной дезагрегации частиц продукта с целью уменьшения их срастания и, как следствие, предотвращения увеличения размеров.

Установлено, что в составе синтезированных люминофоров присутствуют как относительно крупные частицы с размерами до 50 мкм, так и наночастицы с размерами менее 100 нм. В дальнейшем частицы нужных размеров могут быть выделены фракционированием синтезированных образцов.

Исследовано влияние условий синтеза (среды осаждения, концентрации активатора и температуры отжига) на фазовый состав люминофоров  $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 : \text{Mn}^{2+}$ . Показано, что в кристаллической решетке синтезированных образцов присутствуют ионы марганца, находящиеся как в тетраэдрической, так и октаэдрической координации по отношению к анионам кислорода.

Изучена стабильность синтезированных люминофоров при взаимодействии с водными растворами. Установлены условия термической обработки, позволяющие получать образцы, сохраняющие свои свойства при нахождении в водной среде. Найдена взаимосвязь поверхностных и люминесцентных свойств люминофоров  $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 : \text{Mn}^{2+}$  с условиями их осаждения и термической обработки.

Важным аспектом синтеза фосфатных люминофоров на заключительной стадии прокаливания является состав атмосферы. При необходимости перевода активатора в состояние низшей валентности (Mn, Sn) прогрев проводят в атмосфере азота с добавками

водорода, что может сопровождаться нежелательными процессами восстановления основного компонента с образованием элементарного фосфора и фосфидов металлов. Важной особенностью фосфатов является существование у них разнообразных структур и полиморфных превращений, что необходимо учитывать при синтезе.

Близкими к фосфатам по структуре и химическим свойствам являются арсенаты. Основные арсенаты магния и двойные арсенаты магния и лития выступают в качестве основы для получения люминофоров с излучением в красной области спектра, обладающих высокой температурной стабильностью. Они ранее использовались в люминесцентных лампах высокого давления.

### 3.3. Силикаты

---

Из силикатных соединений в качестве основы люминофоров наибольшее распространение получил ортосиликат цинка  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$ , являющийся основой катодолюминофоров зеленого цвета свечения, люминофоров для плазменных панелей, для экранов осциллографических трубок. Силикатные соединения и люминофоры на их основе обладают высокой химической и термической стойкостью и стабильностью к электронной бомбардировке, поэтому, хотя и уступают по яркости халькогенидным люминофорам, благодаря этим свойствам используются в электронно-лучевых приборах. Силикат бария, активированный свинцом, применяют в лампах ультрафиолетового облучения (лампы УФО).

Из пяти групп силикатных структур (по классификации Ф. Махачки) наибольшее значение для люминесцирующих систем имеют две:

1) ортосиликаты с обособленными комплексами тетраэдров  $[\text{SiO}_4]^{4-}$ ; в них связь между тетраэдрами осуществляется только через катионы;

2) метасиликаты с тетраэдрами, соединенными в цепочки  $[\text{SiO}_3]^{2-}$  через ионы кислорода. Следует также подчеркнуть наличие у силикатов ряда полиморфных превращений, имеющих большое значение при синтезе люминофоров ( $\alpha$ -,  $\beta$ - и  $\gamma$ - $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$ ;  $\alpha$ -,  $\alpha'$ -,  $\beta$ - и  $\gamma$ - $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  и др.).

Основной метод синтеза силикатных соединений – термообработка смесей оксидов кремния и соответствующих металлов или карбонатов металлов, при этом важнейшую роль играет дисперсность исходных компонентов. В связи с этим специально

разрабатывались технологии получения исходных компонентов (диоксида кремния и карбонатов металлов) в высокодисперсном состоянии с чистотой, соответствующей люминофорным требованиям по допустимому содержанию примесей. В твердофазных реакциях этого типа в первую очередь образуются ортосиликаты. Метасиликаты появляются при более высоких температурах, причем их образованию способствует избыток диоксида кремния. Для интенсификации твердофазного взаимодействия компонентов вводят минерализаторы – галогениды щелочных и щелочно-земельных металлов. Такую же функцию выполняют пары воды.

В настоящее время разрабатываются люминофоры, в которых основой люминофора являются стекла. На основе боросиликатных стекол, легированных ионами  $Tb^{5+}$ , получены люминофоры, излучающие в зеленом спектральном диапазоне. Показана перспективность их применения в качестве фотолюминофоров, а также в проекционных телевизионных устройствах. В качестве исходных компонентов для синтеза стекол применяют оксиды Si, B, Al, La, Lu, Zn, Bi, Tb. Синтез стекол проводят в закрытых платиновых тиглях ступенчатым отжигом шихты из оксидов в интервале температур 550–650 и 700–850°C в течение 80–100 ч с промежуточной гомогенизацией. Для снятия внутренних напряжений стекла отжигают 40 ч при 300°C.

Кристаллохимическими аналогами силикатов являются германаты. В качестве основы люминофоров служат продукты взаимодействия в системе  $MgO - GeO_2$ . Германаты и фторогерманаты магния, активированные марганцем, являются высокоэффективными люминофорами для люминесцентных ламп. В частности, фторогерманат магния, активированный марганцем, с общей формулой  $mMgO \cdot GeO_2 \cdot nMgF_2 : Mn$ , обладающий красным цветом свечения, используется для исправления цветности в люминесцентных лампах типа ДРЛ (дуговая ртутная лампа). Этот люминофор заменил ранее применявшийся арсенат магния, активированный марганцем, вследствие его малой химической стойкости и токсичности.

### 3.4. Оксидные системы

---

Почти все оксиды металлов II, III и IV групп периодической системы обладают люминесценцией при фото-, катодо- и рентгеновском возбуждении, однако практическое значение имеют лишь немногие. Наиболее широко используется оксид цинка в качестве

катодолуминофора с очень коротким послесвечением, а также в низковольтных катодолуминесцентных индикаторах. Благодаря своим уникальным свойствам он является эффективным люминофором при возбуждении свечения электронами малых энергий (до 20 эВ).

Все более широкое применение в качестве катодолуминофоров в различных приборах отображения информации получают оксиды и оксисульфиды РЗЭ. Существенным преимуществом люминофоров, содержащих РЗЭ, является большая насыщенность цвета и высокая стабильность к электронной бомбардировке. Например, оксид иттрия, активированный европием, используется в качестве красной компоненты устройств отображения информации (дисплеев, плазменных панелей и др.). Эти люминофоры очень перспективны для применения в электронно-лучевых трубках, работающих при высоких плотностях тока электронного возбуждения.

Основой большинства современных люминофоров, легированных РЗЭ, являются продукты взаимодействия трех- и четырехкомпонентных систем, такие как титоалюминаты, титогаллаты, галлаты, силикаты, хлоросиликаты, бораты, хлорбораты, боросиликаты, сиалоны, карбонаты, алюмосиликаты и др. Тот или иной выбор основы люминофора связан со способностью встраивания иона активатора в структуру матрицы-носителя. Это в первую очередь зависит от соизмеримости ионных радиусов замещаемого элемента матрицы и активатора. С учетом указанных факторов выбирается начальное направление поиска люминесцирующей системы. Весьма существенными для проявления той или иной степени окисления атомов активатора и спектра излучения люминофора являются условия его получения.

Индивидуальный оксид алюминия  $\text{Al}_2\text{O}_3$  образует люминофоры, излучающие в УФ-области спектра. При активации оксида алюминия ионами различных металлов (Cr, Mn, Ti, Ce, Ga и др.) можно получить люминофоры с излучением в различных областях спектра. Оксид алюминия, активированный хромом (синтетический рубин), имеет в спектре излучения большое число узких полос в красной видимой и ближней ИК-областях. Монокристаллы этого соединения используют в лазерной технике. Люминофоры на основе оксида алюминия обладают высокой термической и химической стойкостью, а также стабильностью при электронном возбуждении. Применяют стойкие к электронной бомбардировке

люминофоры на основе индивидуальных оксидов, например  $\text{SnO}_2$ , и шпинельных систем – цирконатов, алюминатов, ванадатов и др.

### 3.5. Вольфраматы и галогениды

На практике в качестве основы люминофоров используют вольфраматы кальция и магния, имеющие либо структуру шеелита ( $\text{CaWO}_4$ ,  $\text{SrWO}_4$ ), либо вольфрамита ( $\text{ZnWO}_4$ ,  $\text{CdWO}_4$ ,  $\text{MgWO}_4$ ). Отличительной особенностью вольфраматных люминофоров является слабая зависимость спектров излучения от вида катиона основания, например, при переходе от  $\text{CaWO}_4$  к  $\text{SrWO}_4$ . Наоборот, изменение структуры вольфрамата оказывает существенное влияние на спектральный состав – при переходе к структуре вольфрамита кривая излучения люминофора заметно смещается в длинноволновую область.

Вольфраматные люминофоры в основном относятся к самоактивированным, т. е. люминесцируют без введения активатора. Считается, что центрами свечения могут быть отдельные группы  $[\text{WO}_4]$  или  $[\text{WO}_6]$ , в которых ион вольфрама входит в состояние  $\text{W}^{5+}$ , т. е. предполагается, что при образовании кристалла некоторая часть ионов вольфрама самопроизвольно восстанавливается, что и приводит к образованию центров свечения. Вольфраматы хорошо возбуждаются рентгеновскими и  $\gamma$ -лучами. Известны также эффективные люминофоры на основе вольфраматов РЗЭ.

Кроме указанных химических соединений практическое применение в сцинтилляционных счетчиках ядерных излучений находят галогениды щелочных металлов (например, хлорид калия, активированный таллием и др.).

Несмотря на то, что исследования спектральных и структурных характеристик центров люминесценции в щелочно-галогидных кристаллах продолжаются более полувека, актуальность таких исследований не уменьшается. Это связано в первую очередь с тем, что примесные и собственные центры люминесценции в таких кристаллах, имеющих простую кубическую решетку и ионный тип связи между атомами, достаточно просто описываются математически. Это позволяет рассчитывать их спектры поглощения и люминесценции и, соответственно, сопоставляя экспериментальные и расчетные спектральные характеристики и дополнительную

структурную информацию, получать, с одной стороны, данные о пространственной и электронной конфигурации таких центров, а с другой – совершенствовать математический аппарат для дальнейшего использования в случае более сложных систем. Таким образом, щелочно-галогидные кристаллы помимо практического применения являются удобными модельными объектами для исследования закономерностей формирования пространственных и спектральных характеристик центров люминесценции в широкозонных диэлектриках.

Резкое увеличение интереса к ним возникло вследствие разработки устройств для дозиметрии ионизирующего излучения, затем – появления лазеров на центрах окраски, материалов для записи и хранения информации.

В конце 80-х гг. XX в. исследования спектральных и структурных характеристик различных рентгенолюминофоров, в том числе и щелочно-галогидных кристаллов с примесными центрами люминесценции, были стимулированы разработкой новых люминесцентных запоминающих материалов и методов для регистрации изображений, создаваемых рентгеновским излучением (так называемых Image Plates). Такие материалы позволяют фиксировать рентгеновское изображение при помощи центров люминесценции, созданных ионизирующим излучением. Концентрация центров пропорциональна поглощенной дозе. При этом экспонируется сразу весь объект как при обычном фотографировании, однако изображение получается в скрытом виде. Затем при помощи специальных устройств считывания изображение визуализируется.

В основе визуализации лежит оптическое разрушение радиационно созданных центров люминесценции. Возникающая при этом рекомбинационная люминесценция регистрируется при точечном сканировании Image Plates с помощью фотоприемников и в цифровом виде передается на компьютер. Полученное цифровое изображение можно исследовать с применением стандартных методов обработки изображений.

Преимуществом таких методов является то, что, наряду с высоким пространственным разрешением (100 мкм), комплекс материалов – считывающее устройство имеет динамический диапазон регистрации не менее  $10^5$  объектов, т. е. позволяет регистрировать одновременно структуру как плотных, так и мягких тканей. Вследствие этого отпадает необходимость изменять энергию кванта

и интенсивность рентгеновского излучения для оптимизации условий регистрации. Кроме того, такие материалы имеют чувствительность на два порядка большую, чем стандартные рентгеновские пленки. Дополнительным преимуществом, по сравнению с рентгеновскими пленками, является многократность использования Image Plates. Изображение легко стирается облучением светом с определенной длиной волны, после чего устройство готово к повторному применению.

Основной элемент таких устройств – рентгеночувствительный экран из композитного кристаллического вещества, например порошка  $\text{LiF}_x\text{Br}_{1-x}$ , помещенного в компаунд. Чувствительность к ионизирующему излучению данное вещество приобретает вследствие искусственного введения примесей, изменение зарядового состояния и окружения которых при облучении и дает требуемый эффект. Однако образующиеся таким образом центры люминесценции нестабильны при хранении и считывании информации. Кроме того, для некоторых использований пространственного разрешения 100 мкм недостаточно. Многие особенности структуры биологических тканей выявляются на более высоком уровне разрешения. Такие свойства Image Plates не соответствуют требованиям рентгеновской микроскопии. Кроме недостаточного разрешения, нестабильность люминесцирующих дефектов приводит к тому, что полученные изображения необходимо хранить на носителях информации. Простой расчет показывает, что для записи изображения размером  $1 \times 1$  см при пространственном разрешении 1 мкм и динамическом диапазоне регистрации 24 000 необходимо 200 Мбайт памяти. Естественно, более приемлемым является хранение изображения на рентгеночувствительном материале и считывание его или же его участков при необходимости. Кроме высокого пространственного разрешения и стабильности, желательно, чтобы можно было осуществлять, даже за счет меньшей чувствительности, регистрацию всего изображения одновременно.

Регистрация изображения с высоким разрешением последовательным способом, точка за точкой, требует длительного времени. В настоящее время именно данный метод является основным в рентгеновской микроскопии. Исследуемый объект последовательно сканируется узким пучком ионизирующего излучения, выделяемым при помощи точечной диафрагмы. Интенсивность прошедшего через объект пучка регистрируется тем или иным приемником. Длительное время регистрации, естественно, неприемлемо для исследования

живых объектов, даже если при этом не увеличивается доза поглощенного рентгеновского излучения. Длительная иммобилизация живого объекта с точностью 1 мк – практически нерешаемая задача, что исключает методы высокоразрешающей рентгеновской микроскопии, основанные на поточечном сканировании исследуемого объекта через калиброванное отверстие малого размера.

Следовательно, для использования в рентгеновской микроскопии необходима разработка новых рентгеночувствительных материалов, параметры которых оптимизированы для данной цели. При этом основное внимание уделяется широкозонным рентгенолюминофорам, обладающим высокой чувствительностью к рентгеновскому излучению.

Перспективным классом таких материалов являются щелочно-галоидные кристаллы с примесями группы железа и ртутиподобными ионами. Известно, что в щелочно-галоидных кристаллах можно создать ионизирующим излучением дефекты, высокостабильные при комнатной температуре. Образованные с помощью таких дефектов изображения можно визуализировать нагревом кристалла, или же облучением в полосе поглощения. Показано, что в таких кристаллах могут создаваться также и новые, не известные ранее высокостабильные центры люминесценции.

В процессе исследований кристаллофосфоров на основе щелочно-галоидных кристаллов сложилось представление о том, что их спектральные характеристики зависят только от атомного номера введенного химического элемента и его валентности, тогда как метод введения примеси не влияет на спектральные свойства кристаллов.

Например, показано, что спектры поглощения, возбуждения излучения щелочно-галоидных кристаллов, активированных методом диффузии из газовой фазы парами Ga, In, Tl, Ge, Sn, Pb, Sb, Cu, Ag, Au, Mn, не зависят от того, применялся ли металлический активатор, или его галоидные соли. Эти спектры практически совпадают со спектральными характеристиками кристаллов, выращенных методом Киропулоса или методом Стокбаргера. Независимо от способа приготовления активирующая примесь встраивается в решетку кристалла в виде ионов  $Tl^+$ ,  $In^+$ ,  $Ga^+$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Sn^{2+}$ ,  $Ge^{2+}$  и т. д. В связи с этим основным методом для создания кристаллофосфоров на основе щелочно-галоидных кристаллов в течение ряда лет был способ внедрения примеси, термически активированной

диффузией из паров металла или его соли. В настоящее время применяется в основном выращивание щелочно-галогенидных кристаллов из расплава с введенной в него примесью.

Показано, что структура и свойства примесных дефектов в щелочно-галогенидных кристаллах зависит от метода введения примеси. Изучено влияние способа создания люминофора на образование примесных центров люминесценции в щелочно-галогенидных кристаллах с примесью In и Ni. Введение примеси в виде металла или же соли, а также введение в расплав при выращивании, внедрение методом диффузии или же неравновесный захват примеси при синтезе мелкокристаллических образцов может приводить к созданию совершенно различных примесных дефектов, в том числе не характерных для монокристаллов, в которые примесь введена при выращивании.

### **3.6. Соединения редкоземельных элементов**

Как показывает многолетняя практика синтеза люминофоров, в катодолюминофорах на основе РЗЭ последние успешно играют роль как основного вещества, так и активаторов. Эти соединения используются при синтезе катодолюминофоров для цветного телевидения, электронно-лучевых приборов, работающих при высоких плотностях тока электронного возбуждения. Редкоземельный элемент церий оказался незаменимым активатором для катодолюминофоров в электронно-лучевых приборах с бегущим лучом. В этом случае люминофор должен обладать высокой яркостью и исключительно малой длительностью послесвечения ( $\sim 10^{-8}$  с). Излучение церия обусловлено разрешенным переходом  $5d \rightarrow 4f$ , время жизни возбужденного состояния которого очень мало ( $< 10^{-8}$  с). Редкоземельные элементы и соединения на их основе применяются при синтезе люминофоров для плазменных панелей.

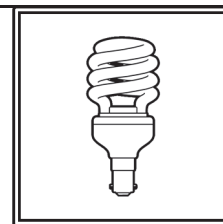
Из рассмотренных классов люминесцирующих соединений люминофоры на основе халькогенидов и оксид цинка являются рекомбинационными. В люминофорах на основе силикатов, фосфатов и вольфраматов реализуется преимущественно внутрицентральной механизм свечения. От галогенидов щелочных металлов они отличаются большей шириной запрещенной зоны.

**См. литературу [2, 3, 7, 8].**

---

## Раздел 4

# ТЕХНОЛОГИЯ ЛЮМИНОФОРОВ



Технология люминофоров относится к тонкому неорганическому синтезу. Задача синтеза сводится к получению люминесцирующего вещества с дефектами определенного типа. Люминофоры используют в виде поликристаллических порошков, реже в виде монокристаллов и тонких пленок.

Синтез люминофора включает следующие основные стадии:

- очистка исходного сырья;
- приготовление полупродуктов;
- приготовление шихты, включающей основной компонент, соединения активатора, соактиватора, плавень и др.;
- термообработка шихты в воздушной или специальной атмосфере;
- измельчение спека;
- удаление плавня (обязательная операция для катодолюминофоров);
- обработка поверхности частиц люминофора специальными реагентами.

Основными характеристиками (параметрами) синтеза люминофоров являются температура и время прокаливания шихты, в состав которой помимо основного вещества вводят активатор, плавни и коактиваторы или соактиваторы. При высоких температурах плавень находится в жидком состоянии и способствует кристаллизации основного вещества, а также играет роль коактиватора, участвующего непосредственно в образовании центров свечения. Плавень ускоряет межзеренную рекристаллизацию, образование смешанных кристаллов и протекание твердофазных реакций, образуя тонкую пленку расплава на поверхности частиц основания люминофора. Он может служить поставщиком ионов, участвующих в образовании фосфора в качестве активатора, соактиватора или сенсibilизатора. Растворяя в той или иной мере соединения активаторов и соактиваторов, он влияет на их концентрацию в фазе основания и на взаимодействие их с последним на поверхности люминофора

при прокаливании и отмывке. Образуя на поверхности зерен порошка пленку и в ряде случаев изменяя состав газовой среды в результате взаимодействия с другими составными частями системы, а также диссоциации и высокотемпературного гидролиза, пламень частично защищает основание люминофора и прочие ингредиенты шихты от окисления и других нежелательных химических превращений. Растворяя побочные продукты реакций, пламень способствует их удалению. В отдельных случаях пламень и продукты его взаимодействия с веществами, составляющими систему, растворяясь в основании люминофора, влияют на процесс ассоциации противоположно заряженных дефектов и другие гетерогенные реакции, происходящие при охлаждении люминофора. Таким образом, традиционное название «пламень» не всегда в полном объеме отражает его действительную многофункциональную роль в образовании кристаллофосфора.

В качестве пламеней чаще всего используют галогениды щелочных и щелочно-земельных металлов ( $\text{NaCl}$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{MgCl}_2$ ) в количестве 1–5 мас. %. При синтезе халькогенидных люминофоров вместе с пламями также применяют коактиваторы, или соактиваторы (элементы IIIA группы периодической системы  $\text{Al}$ ,  $\text{Ga}$ ,  $\text{In}$ , а также редкоземельные элементы  $\text{Eu}$ ,  $\text{Dy}$ ,  $\text{Tb}$ ,  $\text{Sc}$  и др.), концентрация которых составляет менее 0,1 мас. %. Коактиваторы способствуют растворению активатора в основном веществе.

Синтез люминофоров проводят чаще всего в интервале температур 900–1200°C. При прокаливании шихты происходит образование кристаллического порошка люминофора определенного гранулометрического состава с одновременным растворением в основном веществе всех вводимых компонентов.

Для обозначения состава люминофора принят следующий способ его написания. После химической формулы основного вещества ставится точка, двоеточие или дефис и затем химический символ атома активатора –  $\text{ZnS} : \text{Ag}$ .

При проведении синтеза кристаллофосфоров необходимо использовать исходные материалы требуемой степени чистоты, выбираемой так, чтобы суммарная концентрация примесей была на 3–4 порядка меньше концентрации вводимого активатора. Для разных классов люминофоров влияние примесей на характеристики люминесценции различно. Наиболее чувствительны к примесям халькогенидные люминофоры, поэтому количество примесей в них не должно превышать  $10^{-5}$ – $10^{-6}$  мас. %. Одна из причин –

низкая концентрация в них ионов-активаторов. Сульфид цинка квалификации «для люминофоров» должен содержать примесей металлов группы железа (Fe, Ni, Co) не более  $1 \cdot 10^{-5}$  мас. %, а меди – не более  $5 \cdot 10^{-6}$  мас. %. Присутствие примесей тяжелых металлов в большей концентрации приводит к заметному снижению яркости свечения люминофора, а меди – к появлению характерного зеленого послесвечения.

Очистку исходных компонентов в технологии люминофоров осуществляют с использованием классических методов очистки: фракционированного осаждения, основанного на групповом выделении катионов примесей, образующих с добавляемым реагентом менее растворимые осадки, чем катионы очищаемых солей, перекристаллизации, метода зонной очистки.

С середины 50-х гг. XX в. для очистки растворов от катионов тяжелых металлов получил распространение адсорбционно-комплексобразовательный хроматографический метод, осуществляемый на угольно-диметилглиоксимовых колонках. В этих колонках используются активированный уголь БАУ и смесь порошка диметилглиоксима с углем. Диметилглиоксим образует внутрикомплексные соединения с медью, никелем, кобальтом и трехвалентным железом (для окисления  $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$  в раствор предварительно добавляют пероксид водорода). Образующиеся комплексные соединения адсорбируются углем и извлекаются из раствора. Применение таких колонок позволяет снизить концентрацию тяжелых металлов и меди до требуемых величин. Возможности адсорбционно-комплексобразовательного метода весьма велики благодаря наличию большого количества разнообразных комплексобразующих агентов. Однако для очистки от следов тяжелых металлов помимо данного метода могут быть использованы хроматографические колонки, заполненные  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , и смеси  $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{ZnO}$  или  $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{ZnS}$ . Практика показала, что такие колонки обеспечивают снижение концентрации меди до  $10^{-8}$  г Cu на 1 г  $\text{MeSO}_4$ .

На рис. 4.1 приведена принципиальная технологическая схема очистки раствора сульфата цинка, который применяется для осаждения сульфида цинка из кислых растворов сульфата.

В этих условиях получают хорошо сформированные и относительно чистые осадки.

По техническим условиям содержание сульфат-иона в сульфиде цинка не должно быть более 1,8 мас. %. Сульфид кадмия

выпускается двух квалификаций: «для люминофоров» (с содержанием  $\text{SO}_4^{2-}$  не более 1,5 мас. %) и «для полупроводников» (с содержанием  $\text{SO}_4^{2-}$  не более 0,5 мас. %).

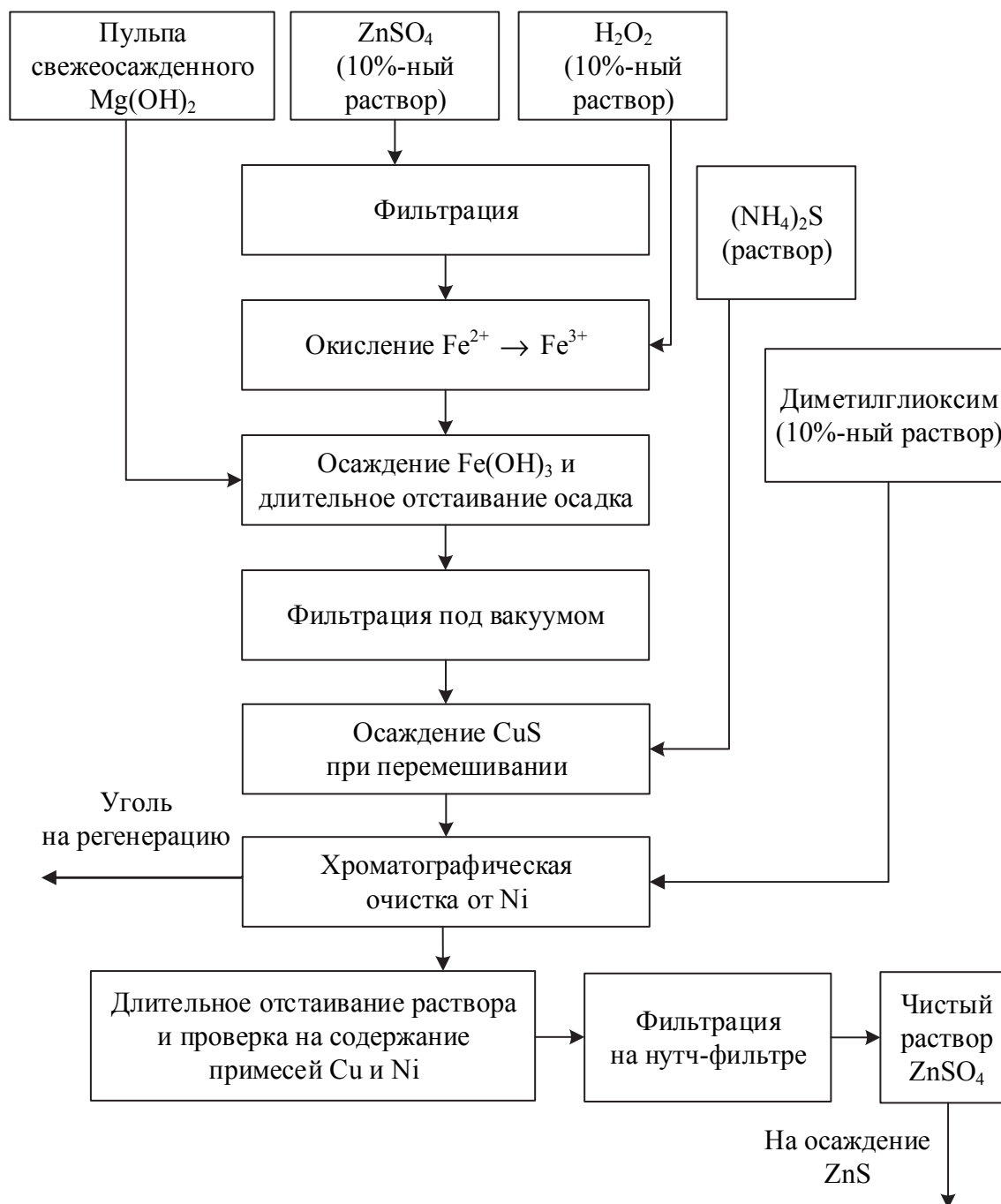
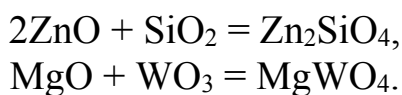


Рис. 4.1. Принципиальная технологическая схема очистки раствора сульфата цинка

Качество синтезируемых люминофоров существенно зависит от степени дисперсности получаемых сульфидов, так как она определяет гранулометрический состав порошка люминофора.

Особенно это заметно при температурах синтеза ниже 900°C. Степень дисперсности осаждаемого сульфида зависит от величины рН, концентрации раствора, температуры, скорости подачи и давления сероводорода, скорости перемешивания. Следует отметить, что чрезвычайно сложная зависимость как процесса кристаллизации, так и агрегативной устойчивости получаемых коллоидных систем от множества факторов не позволяет априори выбирать оптимальные условия проведения процесса осаждения. Как правило, для каждой системы они подбираются эмпирически. После осаждения всегда следует тщательная отмывка образовавшегося осадка. Эта операция связана с опасностью внесения примесей (в основном катионов Fe и Cu) вследствие адсорбции их из воды. Поэтому важно не только использовать чистойшую воду, но и стремиться свести ее объем к минимуму.

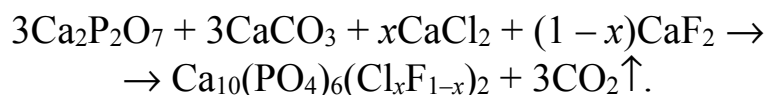
При получении фосфатных и силикатных люминофоров в качестве исходных применяют вещества, которые только в процессе синтеза превращаются в требуемые соединения, являющиеся основным веществом получаемого люминофора. Так, при синтезе силикатов и вольфраматов в качестве компонентов шихты используют оксиды. Основные реакции превращения исходных компонентов следующие:



Подобные процессы возможны, если реагирующие вещества обладают при температуре синтеза достаточной подвижностью, обеспечивающей обмен частицами реагирующих веществ. Температуру, при которой амплитуда колебаний обменивающихся частиц достигает необходимой для обмена величины, называют температурой разрыхления кристаллической решетки ( $T_p$ ), или температурой Таммана. Для большинства веществ  $T_p \approx 0,57T_{\text{пл}}$ , где  $T_{\text{пл}}$  – температура плавления, поскольку величины обеих температур определяются прочностью связей между частицами, образующими кристалл.

Обычно твердофазная реакция начинается с распределения компонента с меньшей температурой плавления по поверхности компонента с большей температурой плавления. Скорость твердофазных реакций зависит от площади поверхности соприкосновения фаз, т. е. определяется гранулометрическим составом реагирующих веществ (прежде всего, размерами частиц компонента

с большей температурой плавления, в который проникают частицы компонента с меньшей температурой плавления). Такая закономерность наблюдается, например, при синтезе галофосфата кальция прокаливанием шихты, состоящей из  $\text{CaHPO}_4$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{CaCl}_2$ . Скорость реакции определяют размеры зерен  $\text{CaHPO}_4$ , которые, теряя воду, превращаются в дифосфат кальция ( $2\text{CaHPO}_4 \rightarrow \text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O}$ ), взаимодействующий с остальными компонентами шихты с образованием галофосфата Ca:



Для анализа процессов, протекающих с участием твердых фаз, используются диаграммы состояния систем, получаемые методами термического или дифференциального термического анализа (ДТА), а также рентгенографический анализ (РФА). Диаграммы состояния позволяют выбрать температуру синтеза и состав компонентов шихты, а рентгенографический анализ – определить качественный и количественный состав применяемых компонентов шихты и получаемых продуктов.

Для получения люминофора с заданными свойствами необходимо строго соблюдать состав шихты и условия прокаливания, не допускать попадания случайных примесей, обеспечить тщательную сушку люминофора. Необходимо также соблюдать (особенно для халькогенидных люминофоров) чистоту материалов на всех этапах синтеза вплоть до расфасовки готового люминофора. Источниками загрязнения являются пыль в помещении, недостаточная чистота вспомогательных реактивов, используемых при синтезе (растворы плавней, вода), и посуда, в которой готовятся люминофоры. При высокотемпературной обработке вследствие возрастания скорости диффузионных процессов значительно повышается вероятность загрязнения люминофора примесями из материала тигля. Поэтому прокаливание шихты проводят в кварцевой посуде или в тиглях из высококачественного корунда, практически не загрязняющих люминофор в процессе синтеза. После синтеза люминофоры просматриваются под ультрафиолетовой лампой с целью очистки от несветящихся частиц, а также от включений с отличным от основной массы люминофора цветом свечения.

Изготовление люминофора на этом, как правило, не заканчивается. Люминофоры, предназначенные для электронно-лучевых приборов при катодном возбуждении, подвергают отмывке от плавня,

а их поверхность обрабатывают различными реактивами. Операция отмывки обязательна при использовании в качестве плавня щелочных галогенидов, так как они ускоряют процесс разрушения люминофора под действием электронной бомбардировки. Обработка поверхности порошка люминофора улучшает технологические характеристики люминофора, а именно, повышает его агрегативную устойчивость в дисперсионных средах, применяемых при нанесении пленок люминофора, улучшает его адгезионные свойства, увеличивает стойкость люминофоров к электронной бомбардировке.

На рис. 4.2 показана принципиальная технологическая схема получения люминофора  $\text{ZnS} : \text{Ag}$ , являющегося катодолуминофором синего цвета свечения.

Основным веществом при синтезе сульфидных люминофоров являются  $\text{ZnS}$  и его твердые растворы с сульфидом кадмия или селенидом цинка. В качестве активаторов используют в основном серебро, медь и марганец. При синтезе происходит образование твердого раствора иона-активатора в основном веществе. Температуру и время прокаливания в каждом конкретном случае выбирают так, чтобы получить люминофор с наибольшей яркостью и определенным гранулометрическим составом.

Поэтому при получении таких люминофоров необходимо соблюдать следующие правила:

1. Эффективные ионные радиусы вводимых примесей и компонентов основного вещества должны быть близки. Согласно правилу Гольдшмидта, ионные или атомные радиусы взаимодействующих веществ должны различаться не более чем на 15%. Это правило не всегда соблюдается, но при исследовании новых систем его желательно учитывать.

2. Компоненты твердых растворов должны иметь близкие типы химических связей и близкую структуру.

3. Весьма существенное влияние на образование твердого раствора оказывает валентность вводимой примеси. По этому признаку различаются изовалентные и иновалентные твердые растворы.

Оказалось, что для люминесцирующих систем этот признак имеет существенное значение, так как чаще всего центрами свечения являются иновалентные примеси. В случае кристаллов с доминирующим ковалентным типом связи атомы примеси, образуя твердый раствор замещения, либо отдают свои валентные электроны, проявляя свойства доноров, либо присоединяют электроны, проявляя свойства акцепторов.

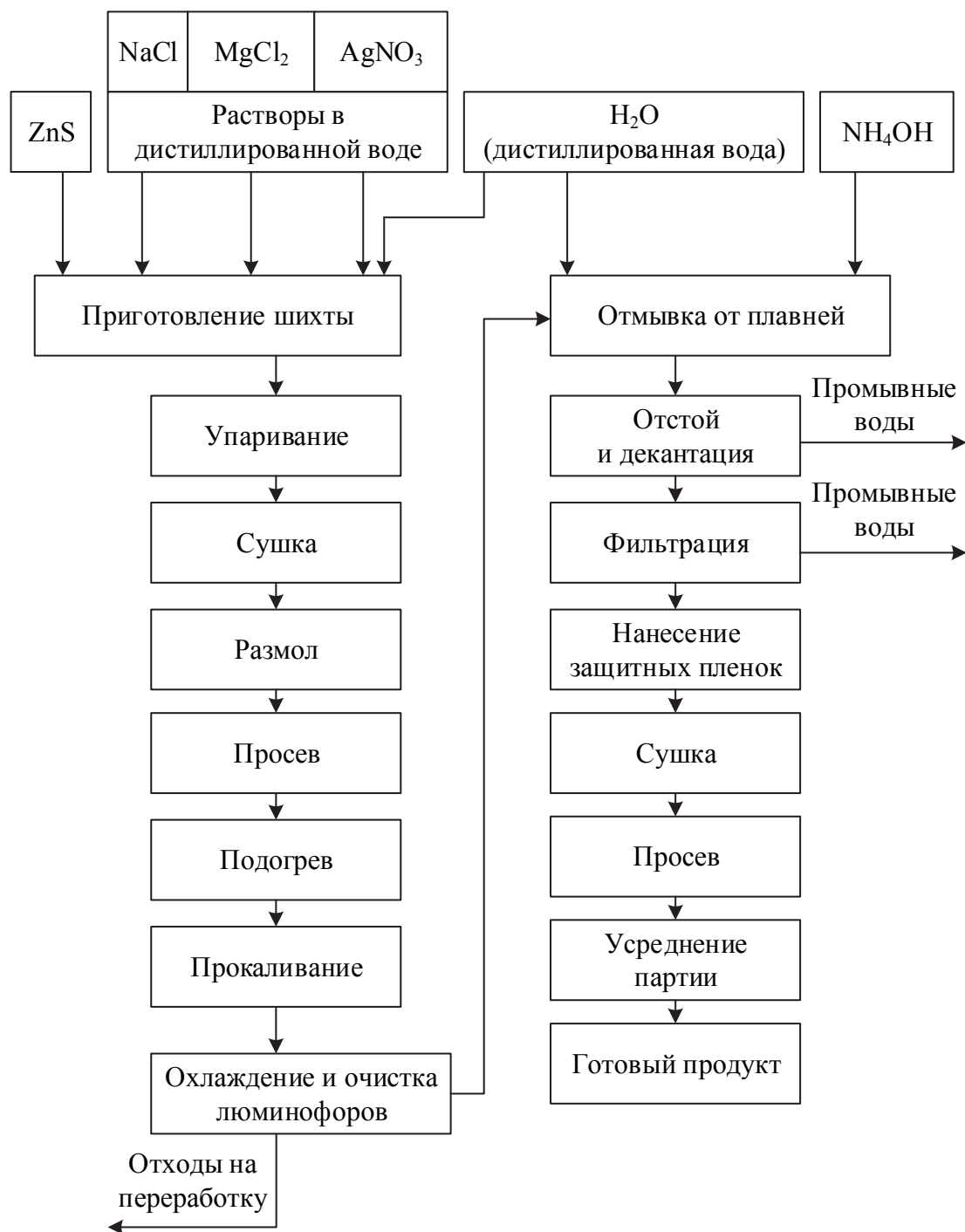
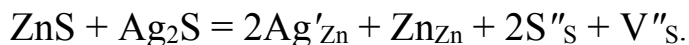


Рис. 4.2. Принципиальная технологическая схема получения сульфида цинка, активированного серебром ZnS : Ag

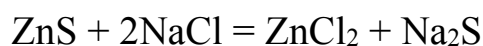
Для прогнозирования их поведения сравнивают число валентных электронов у атомов примеси и замещаемых атомов основного вещества. Если в бинарный кристалл внедряется катион, обладающий меньшей валентностью, то, занимая узел в катионной подрешетке, он создает дефект акцепторного типа, т. е. по отношению к катионам основного вещества этот дефект имеет эффективный отрицательный заряд:



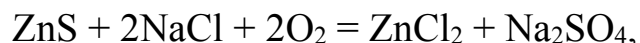
Если внедряется ион с большей валентностью, то образуется дефект донорного типа. В местах расположения иновалентных примесей в решетке возникают электрически заряженные дефекты. Образование твердого раствора при этом возможно только тогда, когда в кристаллической решетке в эквивалентном количестве создаются дефекты, компенсирующие избыточный электрический заряд.

Для люминофоров характерны дефекты, связанные главным образом с нарушением правильного расположения атомов в кристаллической решетке (точечные дефекты): вакансии, междоузельные атомы и примесные ионы. Для многих классов люминесцирующих веществ образование центров свечения чаще всего обусловлено примесными дефектами. Поэтому кристаллофосфоры рассматривают как твердые растворы (замещения) активатора в основании люминофора. Концентрация вводимых активаторов мала и составляет  $10^{-2}$ – $10^{-1}\%$  (в халькогенидных катодолюминофорах), в редких случаях – 1–2% (в галофосфатных люминофорах).

Для выяснения природы этих процессов с целью нахождения оптимальных условий проведения синтеза полезные сведения дает термодинамическая оценка их осуществимости. Сульфид цинка, прокаленный с плавнем NaCl на воздухе, обладает голубой люминесценцией, но если эту реакцию проводить в отсутствие кислорода, то люминесценция не появляется. Оказалось, что в этих условиях для реакции



изменение изобарно-изотермического потенциала реакции при  $1100^\circ\text{C}$  составляет  $\Delta G^0_{298} = 171,4$  кДж/моль, т. е. вероятность протекания реакции равна нулю. Если же проводить ее в присутствии кислорода, то уже при  $450^\circ\text{C}$  идет реакция хлорирующего обжига:



для которой  $\Delta G^0_{298} = -363,7$  кДж/моль.

Наличие  $\text{ZnCl}_2$  в продуктах реакции было обнаружено в фазе плавня при отмывке люминофора после синтеза.

При высокой температуре одновременно с растворением активатора происходит внутрикристаллическая реакция образования иновалентного твердого раствора:



в результате которой образуются вакансии в катионной подрешетке в количестве, эквивалентном концентрации растворенного  $\text{ZnCl}_2$ . Центром свечения в данной системе до настоящего времени считается ассоциат  $[\text{V}_{\text{Zn}}\text{Cl}_5]$  акцепторного типа. Поскольку это свечение происходит без введения активатора, его называют самоактивированной люминесценцией. Яркость свечения зависит от концентрации центров свечения, которая в данном случае определяется концентрацией растворенного  $\text{ZnCl}_2$ . Показано, что яркость свечения люминофора зависит от природы плавня. Если вводить  $\text{NH}_4\text{Cl}$  в  $\text{ZnS}$  вместо  $\text{NaCl}$ , то яркость свечения заметно повышается. Хлорид аммония разлагается при  $337,8^\circ\text{C}$  на  $\text{NH}_3$  и  $\text{HCl}$ , и реакция  $\text{ZnS}$  с  $\text{HCl}$  идет значительно быстрее, что увеличивает концентрацию  $\text{ZnCl}_2$  и, как следствие, яркость самоактивированной люминесценции.

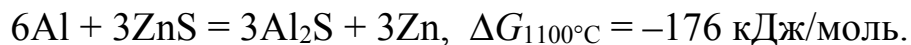
Особенностью синтеза сульфидных люминофоров с 3-валентными элементами ( $\text{Al}$ ,  $\text{Ga}$ ,  $\text{In}$ ,  $\text{Eu}$ ,  $\text{Dy}$ ,  $\text{Tb}$ ,  $\text{Sc}$  и др.) является необходимость создания сульфидирующей среды. Чрезвычайно высокая чувствительность сульфидных люминофоров к посторонним примесям предъявляет жесткие требования к соблюдению чистоты на всех этапах синтеза. Эти же требования должны учитываться и в процессе изготовления электронно-лучевого прибора.

Было обнаружено, что в присутствии соединений алюминия в системах ( $\text{ZnS} : \text{Ag}, \text{Al}$ ) резко возрастает растворимость активатора, что повышает яркость свечения и устойчивость люминофора к электронной бомбардировке. Этот факт свидетельствует о более прочной связи в излучающих центрах. Предполагают, что в этом случае образуется соединение  $\text{AgAlS}_2$ .

При синтезе люминофоров на стадии термической обработки шихты в зависимости от ее состава могут происходить различные твердофазные и гетерогенные химические реакции, процессы рекристаллизации, диффузия примесей и межкуристаллические реакции образования в решетке различных дефектов. Для управления этими процессами необходимо знание как термодинамических, так и кинетических условий их протекания. С использованием термодинамических данных была установлена роль кислорода при формировании люминофора  $\text{ZnS} : \text{Cl}$ .

Другим примером термодинамического подхода к выбору условий синтеза люминофора является выбор условий для образования твердого раствора активатора в основном веществе люминофора при активации сульфида цинка элементами III группы

(Al, Ga, In). Распространенный способ синтеза этих люминофоров состоит в добавлении к сульфиду цинка соли соответствующего металла и прокаливании шихты в среде сероводорода. Оказалось, что гораздо эффективнее процесс образования люминофора идет с использованием Al, так как для реакции

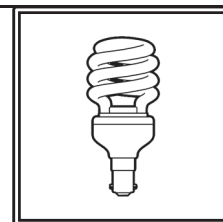


В конце XX в. на основе оксидов и оксисульфидов редкоземельных элементов (иттрия, гадолиния, европия, тербия) синтезированы катодоллюминофоры с высокими светотехническими характеристиками (яркостью, стойкостью к жесткому электронному возбуждению). Наличие в этих системах гетеродесмических связей повышает эффективность катодоллюминофоров и их радиационную стойкость.

**См. литературу [2, 3, 8, 9].**

## Раздел 5

# ОСНОВНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЛЮМИНОФОРОВ



Для возбуждения свечения люминофора должна быть подведена энергия. В зависимости от величины энергии возбуждающих квантов она может поглощаться как непосредственно центрами свечения, так и основным веществом. Для обеспечения высокого выхода люминесценции эта энергия должна хорошо поглощаться люминофором и максимально преобразовываться в свет, поэтому одной из важных характеристик люминофора является его спектр поглощения.

**Спектры поглощения** представляют собой зависимость величины поглощаемой энергии от длины волны падающего на люминофор излучения. Поскольку для кристаллических веществ характерны широкие зоны разрешенных состояний, то в спектрах поглощения наблюдаются широкие полосы. *Полоса поглощения* называется *основной*, или фундаментальной, если энергия поглощается кристаллической решеткой основного вещества, и *примесной*, если энергия поглощается центрами свечения. Поэтому количество поглощаемой энергии и спектральная область, в которой происходит поглощение, определяются свойствами основного вещества и активатора.

У большинства люминофоров основная полоса поглощения расположена в УФ-области спектра (рис. 5.1).

Как следует из рис. 5.1, граница основной полосы поглощения люминофора  $\text{ZnS} : \text{Cu}$  соответствует  $\lambda \approx 334$  нм.

Полоса с максимумом при  $\lambda \approx 360$  нм связана с поглощением центрами свечения (ионами меди). То, что эта полоса обусловлена активатором (медью), подтверждается увеличением интенсивности полосы с повышением концентрации меди. Замена меди на другой активатор, например марганец, приводит к изменению положения полосы, соответствующей поглощению на уровнях иона-активатора.

При изменении состава основного вещества, например, за счет введения сульфида кадмия в  $\text{ZnS}$  граница основной полосы поглощения смещается в сторону более длинных волн.

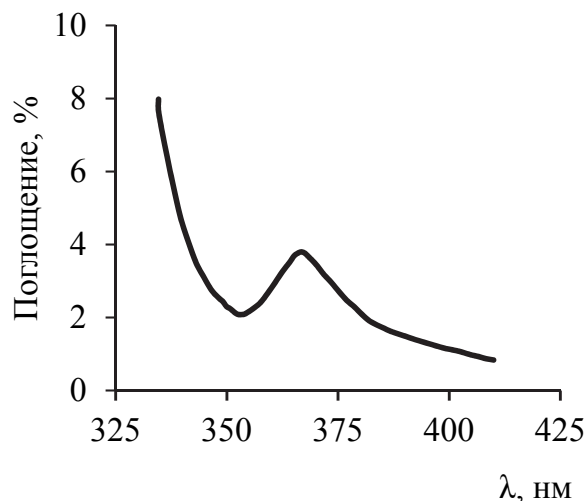


Рис. 5.1. Спектр поглощения люминофора ZnS : Cu [8]

У чистого сульфида кадмия она расположена в видимой области (520 нм), поэтому кристаллы CdS имеют оранжевую окраску.

На рис. 5.2 показаны оптические спектры чистого и примесного кристаллов  $\text{La}_2\text{Be}_2\text{O}_5$  : Ce.

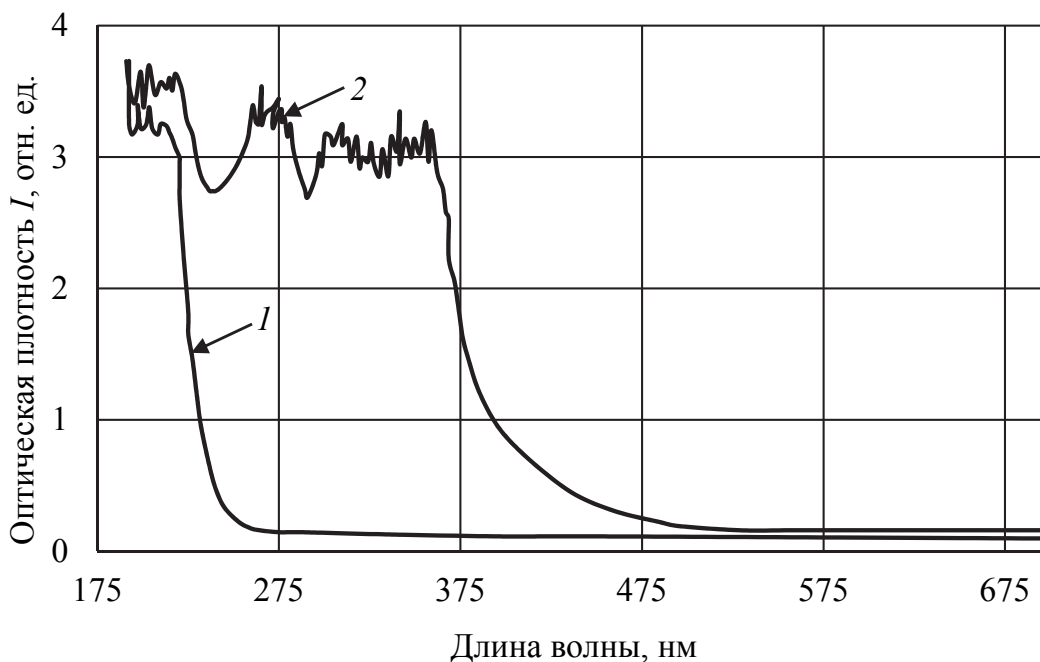


Рис. 5.2. Спектры поглощения кристаллов  $\text{La}_2\text{Be}_2\text{O}_5$  (1) и  $\text{La}_2\text{Be}_2\text{O}_5$  : Ce (0,5 мол. %) (2) при  $T = 295$  К [6]

Значительный интерес к бериллату лантана появился после получения в  $\text{La}_2\text{Be}_2\text{O}_5$  : Nd яркого эффекта стимулированного излучения, а также применения  $\text{La}_2\text{Be}_2\text{O}_5$  : Ce в твердотельной дозиметрии ионизирующих излучений в качестве быстрого неорганического

сцинтиллятора. Рост коэффициента поглощения в чистом кристалле в области  $\lambda < 230$  нм обусловлен началом межзонных переходов (кривая 1). Поглощение в области 260–360 нм (кривая 2) связано с электронными переходами из основного состояния в пятикратно расщепленное кристаллическим полем возбужденное  $d$ -состояние ионов  $\text{Ce}^{3+}$ .

Для люминофоров на основе германатов, силикатов, фосфатов, арсенатов поглощение в области  $\lambda = 200\text{--}400$  нм обусловлено активаторами. В данном случае поглощение вызвано электронными переходами внутри ионов активаторов, энергетическое состояние которых может зависеть от окружения. Степень преобразования поглощенной люминофором энергии определяется только поглощательной способностью центров свечения, а решетка основного вещества может оказаться неактивной.

Примером является спектр поглощения галофосфата кальция, активированного сурьмой и марганцем, с общей формулой  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}_x\text{Cl}_{1-x} : \text{Sb}, \text{Mn}$ , используемого в люминесцентных лампах (рис. 5.3). Источником возбуждения люминофора является свечение паров ртути, основная доля излучения которого приходится на область с  $\lambda = 254$  нм.

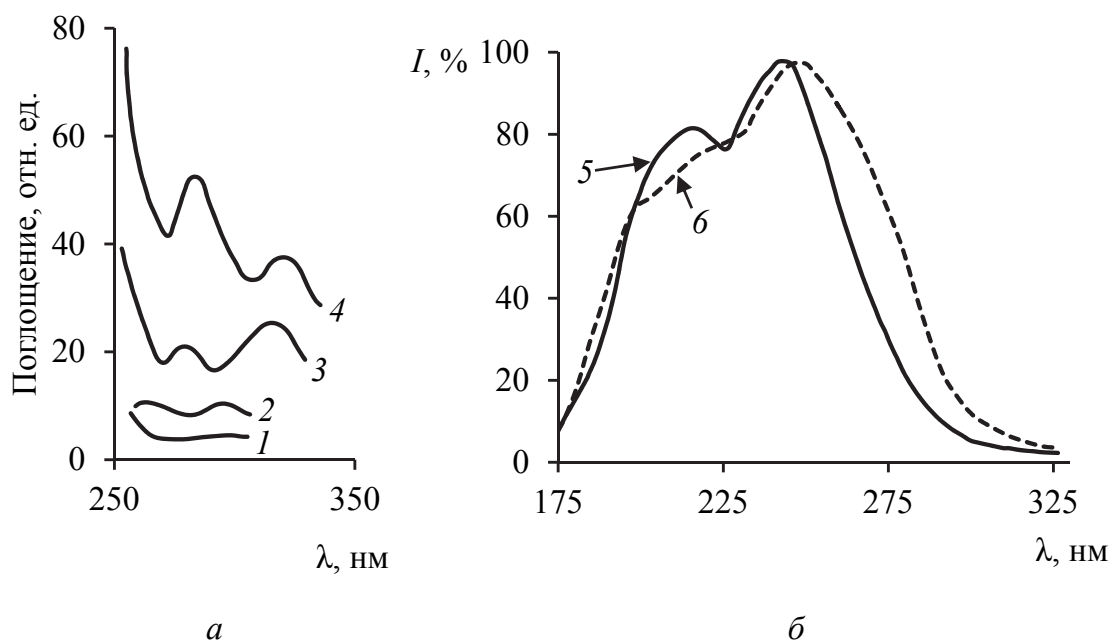


Рис. 5.3. Спектры поглощения (а) и возбуждения (б) галофосфата кальция:

1 – неактивированный галофосфат; 2 – активатор Mn;

3 – активатор Sb; 4 – активаторы – Mn и Sb;

5 –  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}_x\text{Cl}_{1-x} : \text{Sb}$  (5), Mn (5);

6 –  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}_x\text{Cl}_{1-x} : \text{Sb}$  (5) [2]

На рис. 5.3, а видно, что ни галофосфат (1), ни галофосфат, активированный только марганцем (2), не поглощают в области  $\lambda = 254$  нм. Поглощение в этой области появляется только при активации сурьмой (3). Если же в люминофоре одновременно присутствуют сурьма и марганец, то заметно возрастает поглощение сурьмой, причем максимум спектра поглощения зависит от концентрации фтора и хлора, входящих в решетку галофосфата, поскольку в спектре люминесценции присутствуют две полосы: сурьмы с  $\lambda_{\text{max}} = 480$  нм и марганца с  $\lambda_{\text{max}} = 580$  нм. Это означает, что сурьма поглощает в области 254 нм и затем передает часть поглощенной энергии второму активатору (Mn). Данный случай является примером сенсibilизированной люминесценции, а роль сенсibilизатора играет сурьма.

Непосредственное измерение спектров поглощения порошкообразных кристаллофосфоров представляет большие трудности, так как значительная часть падающего излучения рассеивается. Поэтому в большинстве случаев спектры поглощения получают путем измерения количества отраженного от поверхности люминофора падающего на него возбуждающего излучения.

Спектры поглощения характеризуют общее количество поглощенной люминофором энергии, которое складывается из активного поглощения, вызывающего люминесценцию, и поглощения, не приводящего к возникновению свечения. Поэтому важной характеристикой являются также спектры возбуждения люминофоров, которые, в отличие от спектров поглощения, определяют только область активного поглощения.

**Спектр возбуждения** представляет собой зависимость величины энергетического выхода люминесценции  $\eta_{\text{эн}} = E_{\text{л}} / E_{\text{п}}$  (где  $E_{\text{л}}$  – количество излученной люминофором энергии;  $E_{\text{п}}$  – количество поглощенной энергии) от длины волны (частоты) возбуждающего света.

На рис. 5.3, б приведены спектры возбуждения галофосфатного люминофора. Видно, что на спектрах возбуждения присутствует два максимума, положение которых определяется соотношением в основном веществе люминофора между хлором и фтором. Один из максимумов находится в области резонансной линии ртути с  $\lambda = 254$  нм, поэтому он эффективно возбуждается энергией паров ртути.

Очевидно, что люминесценция возбуждается только таким излучением, которое поглощается люминофором. Однако спектр

возбуждения существенно отличается от спектра поглощения, так как доля поглощенного излучения, преобразуемого в люминесценцию, различна на разных участках спектра. Вследствие малой концентрации центров свечения количество поглощаемой ими энергии значительно меньше энергии, поглощаемой основным веществом. Наибольший выход люминесценции наблюдается при поглощении центрами свечения.

При возбуждении в области фундаментального поглощения (поглощения основным веществом) эффективность преобразования энергии поглощенных квантов в энергию люминесценции падает с увеличением энергии квантов. Причиной является ионизация центров свечения, в результате которой образующиеся свободные носители (электроны и дырки), перемещаясь по кристаллу, могут захватываться другими дефектами, теряя при этом свою энергию безызлучательно, что и приводит к уменьшению выхода люминесценции.

При внутрицентральной люминесценции основная решетка может вообще не участвовать в передаче энергии. Поэтому такие люминофоры очень чувствительны к роду возбуждающего излучения и, как правило, плохо возбуждаются катодными и рентгеновскими лучами. Определение спектров возбуждения является одним из методов исследования природы центров свечения.

**Спектры излучения люминофоров.** Одной из важнейших характеристик люминесцирующих веществ, определяющих цвет свечения люминофора и его применение, является спектральный состав его излучения. Спектры излучения люминофоров показывают распределение энергии люминесценции по длинам волн. Спектральный состав излучения люминофора чаще всего изображается в виде кривых зависимости интенсивности люминесценции  $I$  от длины волны  $\lambda$ . Для теоретического анализа результатов измерений целесообразнее по оси абсцисс откладывать значения энергии квантов  $E$ , или частоты  $\nu$ , пользуясь известными соотношениями:

$$\nu = \frac{c}{\lambda}; \quad E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}; \quad E = \frac{1240}{\lambda_{\text{nm}}}, \quad (5.1)$$

где  $c$  — скорость света;  $\lambda$  — длина волны;  $h$  — константа Планка;  $\nu$  — частота света;  $\lambda_{\text{nm}}$  — длина волны максимума интенсивности.

Положения максимумов на спектральных кривых  $I_\nu$  и  $I_\lambda$  не совпадают, так как при переходе от  $I_\nu$  к  $I_\lambda$  максимум смещается в длинноволновую область, что видно из соотношения

$$I_v = I_\lambda \frac{\lambda^2}{c}. \quad (5.2)$$

У многих люминофоров спектры излучения представляют собой широкие полосы (от 50 до 150 нм). Распределение энергии в спектре кристаллофосфоров с одной широкой полосой излучения хорошо аппроксимируется симметричной гауссовой кривой. Асимметрия спектральной кривой указывает на сложный состав спектра, в котором присутствует несколько полос излучения. Форму спектральной кривой можно охарактеризовать полушириной полосы, представляющей ширину спектра, т. е. интервал длин волн на половине ее высоты.

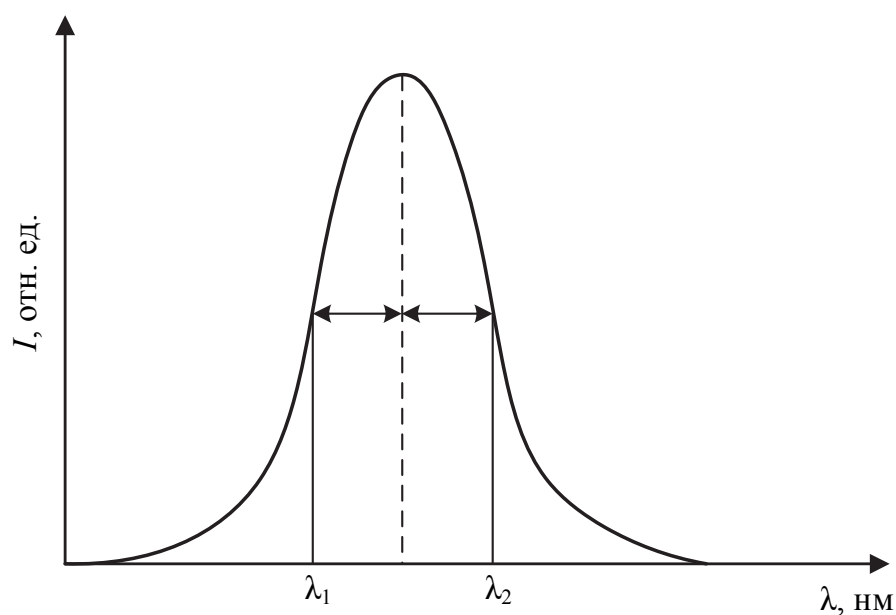
Различают простые и сложные спектры излучения. Простой спектр состоит из одной (индивидуальной) полосы излучения с одним максимумом, положение которого мало зависит от условий возбуждения (рис. 5.4, а). К условиям возбуждения относятся род возбуждающего излучения (фото-, рентгеновское и др.), длина волны возбуждающего света и температура, при которой люминофор возбуждается.

Если на спектральной кривой имеются два максимума, то в спектре излучения люминофора присутствуют, по крайней мере, две полосы (рис. 5.4, б).

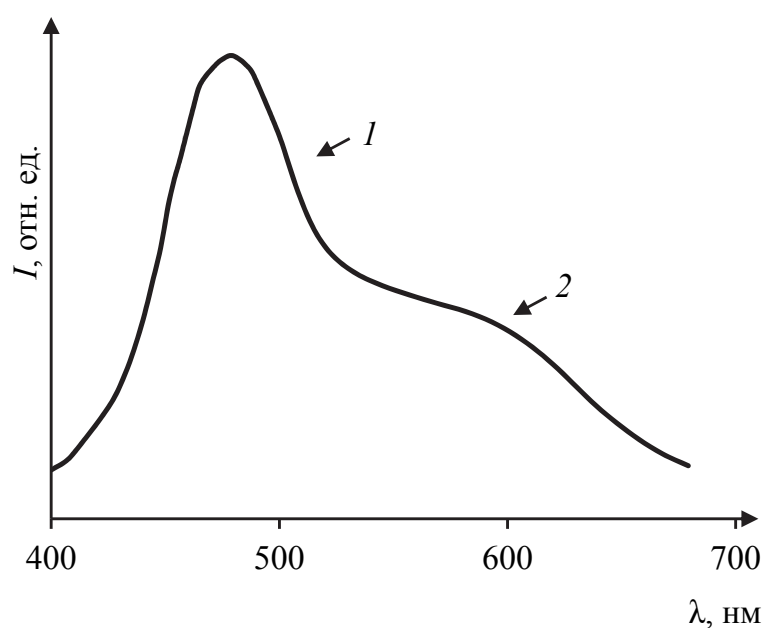
Если индивидуальные полосы излучения расположены близко, то суммарная кривая может иметь один максимум, однако от простого спектра она отличается большей шириной и зависимостью положения максимума и формы кривой от условий возбуждения.

Чаще всего при наличии в спектре более одной полосы наблюдается асимметрия кривой с длинноволновой стороны. Отличительной особенностью сложных спектров является зависимость их формы от интенсивности возбуждения и температуры.

**Влияние интенсивности возбуждения.** Влияние на спектр излучения условий возбуждения обусловлено тем, что отдельные простые полосы, присутствующие в спектре, по-разному изменяют свою яркость при разных условиях возбуждения. Уменьшение интенсивности возбуждения, как правило, приводит к большему ослаблению в спектре яркости коротковолновых полос и наоборот. Аналогичное явление наблюдается при изменении длины волны возбуждающего света – возбуждение светом с большей длиной волны способствует ослаблению яркости коротковолновых полос.



а



б

Рис. 5.4. Простой (а) спектр излучения люминофора и спектр  $\text{ZnS} : \text{Mn}$  (б), в котором 1 – самоактивированное свечение; 2 – свечение Mn [8]

Схематично характер изменения двухполосного спектра при разных интенсивностях возбуждения показан на рис. 5.5. Впервые на подобные изменения формы спектральных полос при изменении условий возбуждения обратил внимание В. Л. Левшин при исследовании люминесценции  $\text{ZnS} : \text{Mn}$ .

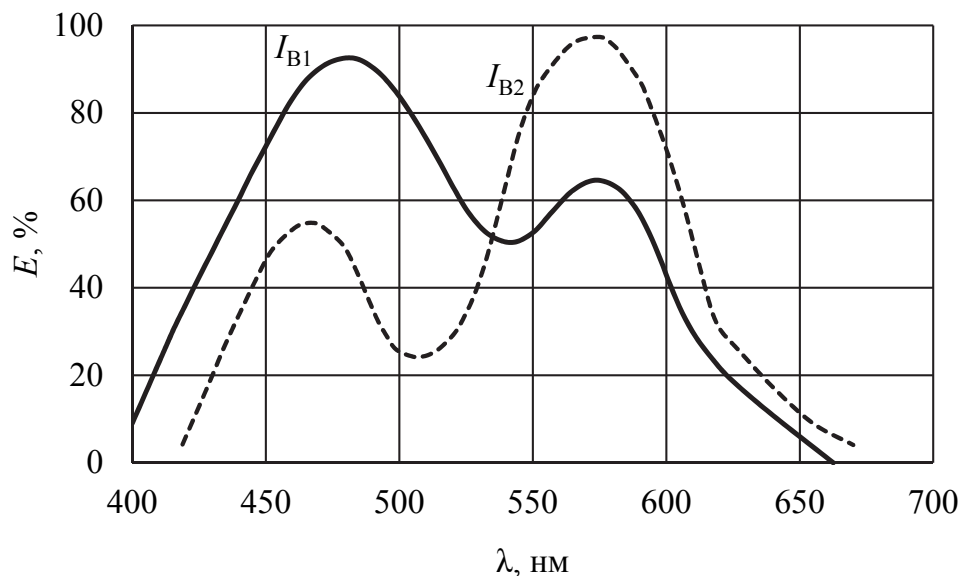


Рис. 5.5. Влияние интенсивности возбуждения на сложный спектр ( $I_{B1} > I_{B2}$ ) [8]

Цвет свечения люминофоров со сложными спектрами зависит от способа возбуждения, что учитывается при выборе области применения люминофора.

**Влияние температуры на сложный спектр.** Как правило, повышение температуры приводит к преимущественному тушению в спектре коротковолновых полос. Например, в спектре  $\text{ZnS} : \text{Cu}$   $1 \cdot 10^{-6}$  присутствуют две полосы (голубая и зеленая), другими словами, в люминофоре имеются два типа центров свечения.

Согласно схеме Клязенса – Шона, энергетические уровни этих центров расположены на разных расстояниях от валентной зоны и при нагревании люминофора может происходить тепловой заброс электронов из валентной зоны на уровни ионизованных центров. При температуре  $T$  вероятность получения электроном такой энергии пропорциональна фактору Больцмана ( $e^{-E_1 / kT}$  и  $e^{-E_2 / kT}$  соответственно для каждой из полос, где  $E_1$  и  $E_2$  – энергетические расстояния уровней от валентной зоны). Следовательно, с большей вероятностью будут заполняться уровни, расположенные ближе к валентной зоне, и рекомбинация электронов с этими уровнями не будет иметь места. В результате происходит тушение коротковолновой полосы и, соответственно, изменение формы спектра. Аналогичное влияние на спектр оказывает уменьшение интенсивности возбуждения.

**Влияние природы и концентрации активатора.** Спектры люминесценции зависят от природы и концентрации введенного

активатора. Отличительной особенностью часто используемых халькогенидных люминофоров является наличие в них смешанного ионно-ковалентного типа связей, поэтому активаторами в них могут быть самые различные примеси – как анионы, так и катионы.

Как правило, введение активатора приводит к появлению в спектре одной, характерной для него полосы. Однако в ряде случаев для одного и того же активатора наблюдается несколько полос. Так, например, сульфид цинка, активированный медью, может давать три полосы излучения, расположенные в синей, зеленой и красной областях спектра.

При очень малых концентрациях вводимой меди ( $10^{-7}$ – $10^{-6}$  г/г) наблюдается голубая полоса самоактивированного ZnS, возникающая в нем в присутствии соактиватора – хлора. При увеличении концентрации меди до  $1 \cdot 10^{-4}$  г/г появляется и усиливается характерная зеленая полоса. При дальнейшем увеличении содержания меди до  $10^{-3}$  г/г наряду с зеленой появляется синяя полоса излучения меди. Для возникновения этих полос, кроме определенных количеств вводимой меди, необходимо, чтобы концентрация соактиватора была больше, чем концентрация активатора, в противном случае в длинноволновой области спектра появляется красная полоса излучения меди.

Исследования природы этих центров показали, что ответственными за зеленую люминесценцию являются единичные дефекты – ионы  $\text{Cu}^+$ , замещающие в узлах решетки ионы  $\text{Zn}^{2+}$ . Возникающие при этом заряды компенсируются ионом соактиватора ( $\text{Cl}^-$ ). Синяя полоса меди соответствует центру, представляющему собой ассоциат из двух соседних ионов меди –  $\text{Cu}^+$  в узле  $\text{Zn}^{2+}$  и  $\text{Cu}^+$  в междоузлии. Красная полоса меди соответствует центру, состоящему из двух ионов меди, замещающих в соседних узлах ионы цинка.

Люминесценция в этих случаях имеет сложный характер. Так, в работах, посвященных исследованию термодинамически неустойчивых твердых растворов  $\text{Cu}_2\text{S}$  в ZnS, которые самопроизвольно распадались с ростом степени пересыщения  $\text{Cu}_2\text{S}$ , было установлено, что после закалки образца с концентрацией меди  $5 \cdot 10^{-4}$  г/г наблюдалось зеленое свечение, которое при низкотемпературном обжиге превращалось в синее только по схеме: зеленое → желтое → красное → синее. Появление синей полосы сопровождалось разделением образца на две фазы. Центры, ответственные за желтое и красное свечение, связаны с промежуточными явлениями типа образования зон Гинье – Престона.

Помимо образования дополнительных полос при высоких концентрациях активатора наблюдается снижение яркости свечения, известное как концентрационное тушение люминесценции. Роль центров тушения при увеличении концентрации активатора могут играть те центры свечения, окружение которых видоизменяется с увеличением концентрации активатора (образование парных и более сложных центров, взаимодействие ионов активатора с вакансиями, дислокациями и другими дефектами). При таком видоизменении окружения центров свечения может возрасти вероятность безызлучательных переходов.

Кроме непосредственного увеличения числа тушащих центров, при повышении концентрации активатора возрастает вероятность передачи энергии от одного центра свечения к другому. При таком переносе энергия может быть передана тушащему центру, где она размещается на фотоны. В случае осуществления резонансной передачи энергии от центров свечения к центрам тушения при увеличении концентрации центров свечения сама эта вероятность существенно возрастает. Тушение, обусловленное наличием в кристалле центров тушения, называется в общем случае внешним, так как происходит в результате переходов вне центров свечения.

Особый интерес в ряду халькогенидных люминофоров представляет их способность к самоактивации, т. е. к появлению люминесценции без введения активатора. Если в сульфид цинка вводить активатор, например марганец, в постепенно возрастающей концентрации, то в спектре наряду с полосой, свойственной самому сульфиду цинка, появляется полоса активатора. Увеличение концентрации активатора приводит к усилению его полосы и ослаблению собственной полосы ZnS – происходит энергетическая конкуренция центров, черпающих энергию из одного источника (рис. 5.6). Суммарные кривые в зависимости от положения  $\lambda_{\max}$  присутствующих в спектре полос могут иметь вид кривых с двумя и более максимумами либо одной кривой ассиметричной формы. При концентрации марганца  $10^{-2}$  г/г в спектре присутствует одна его полоса, полоса самого сульфида цинка оказывается полностью подавленной. Дальнейшее увеличение количества активатора приводит к снижению яркости полосы марганца (происходит концентрационное тушение). Для каждого активатора присутствует оптимальная концентрация, при которой яркость свечения в полосе активатора является максимальной. Для марганца она

составляет  $10^{-2}$  г/г (0,1 мас. %), для серебра и меди значительно меньше –  $10^{-4}$  г/г (0,01 мас. %). Это не относится к содержанию меди в электролюминофорах на основе сульфида цинка.

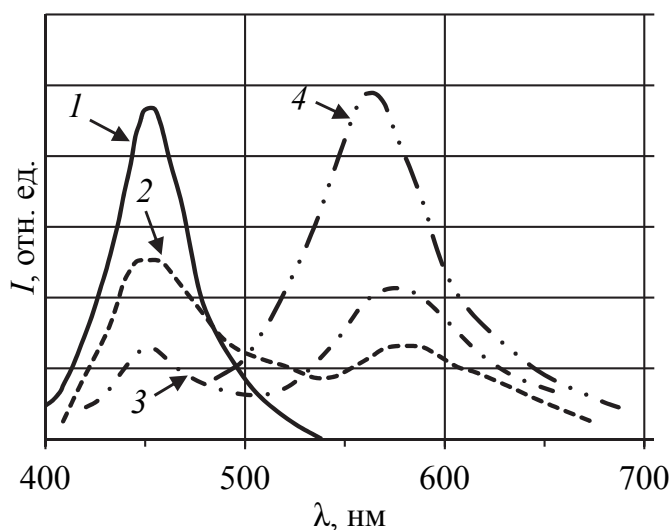


Рис. 5.6. Влияние концентрации марганца на спектры люминесценции ZnS : Mn.

Концентрация Mn, г/г ZnS:  
1 – 0; 2 –  $10^{-4}$ ; 3 –  $10^{-3}$ ; 4 –  $10^{-2}$  [8]

На рис. 5.7 приведены спектры фотолюминесценции галофосфата кальция (ГФК) с различным содержанием активатора марганца. Видно, что с увеличением концентрации активатора происходит подавление полосы самоактивированной люминесценции и усиление полосы, обусловленной присутствием Mn.

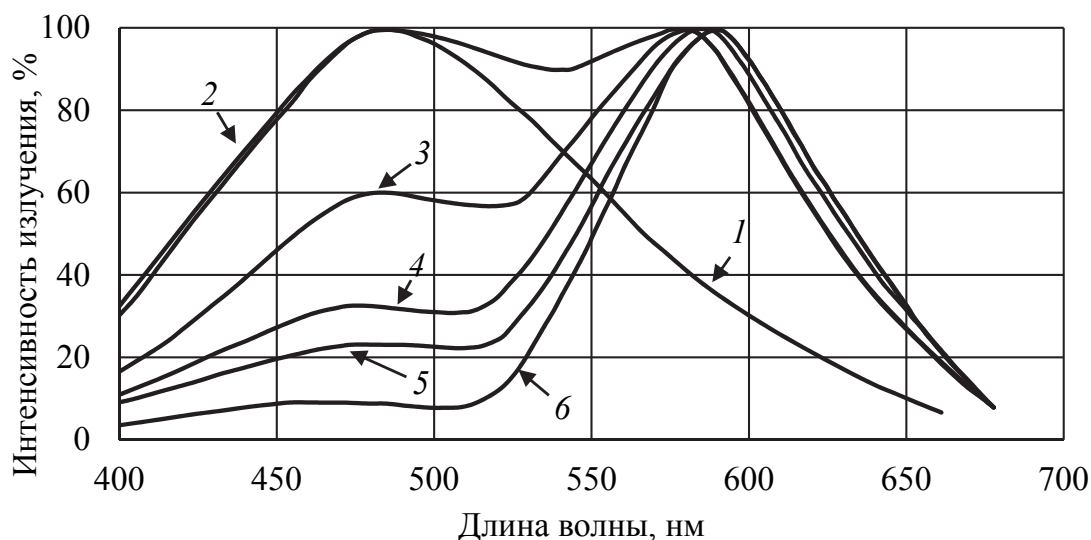
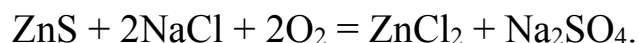


Рис. 5.7. Спектры фотолюминесценции ГФК : Sb,Mn; отношение F / Cl = 3,6.

Концентрация Mn, г-атом/г-моль основного вещества:  
1 – 0; 2 – 0,011; 3 – 0,022; 4 – 0,029; 5 – 0,044; 6 – 0,077 [9]

**Самоактивированная люминесценция.** Чистые халькогениды цинка и кадмия после прокаливания с плавнем на воздухе (без введения активатора) обладают яркой люминесценцией. Вначале по аналогии с оксидом цинка предполагалось, что причиной появления люминесценции, получившей название самоактивированной, является нарушение стехиометрии этих соединений в сторону избытка металла. Однако более поздние опыты по прокаливанию сульфида цинка в парах цинка и в атмосфере водорода, т. е. в условиях, благоприятствующих образованию в кристалле избыточного цинка, эту гипотезу не подтвердили. С другой стороны, хорошо известный экспериментальный факт – благоприятное влияние на процесс формирования люминофора плавня. При прокаливании сульфида цинка с хлоридом натрия на воздухе может идти реакция хлорирующего обжига, широко используемая при обжиге сульфидных руд, в результате которой образуется хлорид цинка:



Необходимость присутствия кислорода для появления голубой люминесценции сульфида цинка послужила причиной возникновения гипотезы об участии кислорода в образовании центров голубого свечения. Это не подтвердили проведенные опыты по прокаливанию сульфида цинка в среде хлористого водорода, являющегося сильным дезоксидирующим агентом. Кислород в атмосфере прокаливания присутствовал, тем не менее, в этих условиях получались более яркие препараты, чем при прокаливании на воздухе. Поэтому было сделано предположение, что голубая люминесценция сульфида цинка возникает в результате растворения в нем хлорида цинка. Сложность происходящих при этом процессов в кристалле обусловлена наличием в соединениях  $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$  смешанного характера связей (ионно-ковалентных). Поэтому при рассмотрении возможных типов дефектов, которые образуются при внедрении в кристалл сульфида цинка гетеровалентных примесей, исходят из модели чисто ионного или чисто ковалентного кристалла.

Если предположить, что в кристалле сульфида цинка существует чисто ковалентная связь, то процесс растворения хлорида цинка в  $\text{ZnS}$  можно представить следующим образом: внедряющийся в кристалл хлорид цинка по сравнению с сульфидом цинка имеет на один анион больше (анион хлора). Вероятность

расположения его в междоузлии мала по стерическим причинам, поэтому энергетически более вероятной является компенсация валентности вакансиями цинка. Другими словами, при внедрении хлористого цинка на два иона хлора, заместивших  $S^{2-}$ , должна образоваться одна вакансия цинка. Проведены исследования природы центров свечения самоактивированной люминесценции на порошках и монокристаллах сульфида цинка путем сопоставления физико-химических условий образования центров свечения с результатами измерения поляризации люминесцентных кристаллов и электронного парамагнитного резонанса (кристаллы содержали либо хлор, бром, либо алюминий, галлий). Полученные результаты исследования позволили выдвинуть гипотезу, что центрами, ответственными за самоактивированную люминесценцию, являются ассоциаты из двукратно ионизированной вакансии цинка  $V''_{Zn}$  и однократно ионизированного примесного дефекта  $Cl'_S$ , или  $Al'_{Zn} : [V''_{Zn}Cl'_S]$ , или  $[V''_{Zn}Al'_{Zn}]$ . Предполагается, что такой ассоциат ведет себя как компенсированный однократно ионизированный акцептор, вводящий в запрещенную зону основы локальный уровень, занятый электроном.

В основном состоянии три связи из четырех, окружающих вакансию цинка, заполнены электронами. При возбуждении центра один электрон связи переходит на ион хлора и в валентной зоне появляется дырка. Согласно зонной схеме, эту модель центра можно представить как переход между донорным уровнем аниона хлора и акцепторным уровнем вакансии цинка (рис. 5.8).

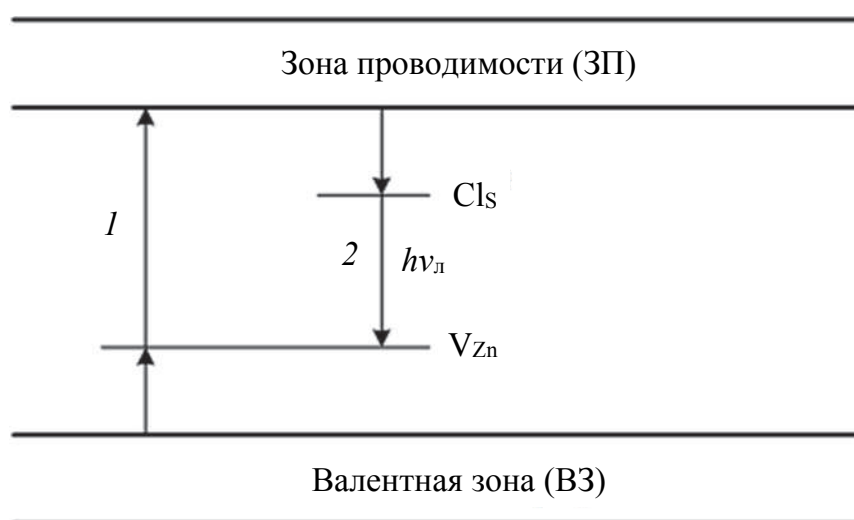


Рис. 5.8. Упрощенная зонная схема свечения самоактивированного  $ZnS : Cl$ .  
Электронные переходы: 1 – возбуждение; 2 – излучение

С учетом традиций ранних исследований этот процесс называют свечением самоактивированного сульфида цинка, хотя в действительности в состав центра свечения входит ион примеси элементов VII или III группы.

Экспериментальные данные показали, что спектр свечения самоактивированного сульфида цинка зависит от условий его синтеза. Так, сульфид цинка, прокаленный с плавнем хлорида натрия при  $T$ , меньшей или равной  $1000^\circ\text{C}$ , люминесцирует голубым цветом с  $\lambda_{\text{max}} = 470$  нм. Если же синтез проводить при  $T > 1100^\circ\text{C}$ , то  $\lambda_{\text{max}}$  смещается в коротковолновую область (460 нм), а яркость свечения при этом уменьшается вдвое (рис. 5.9).

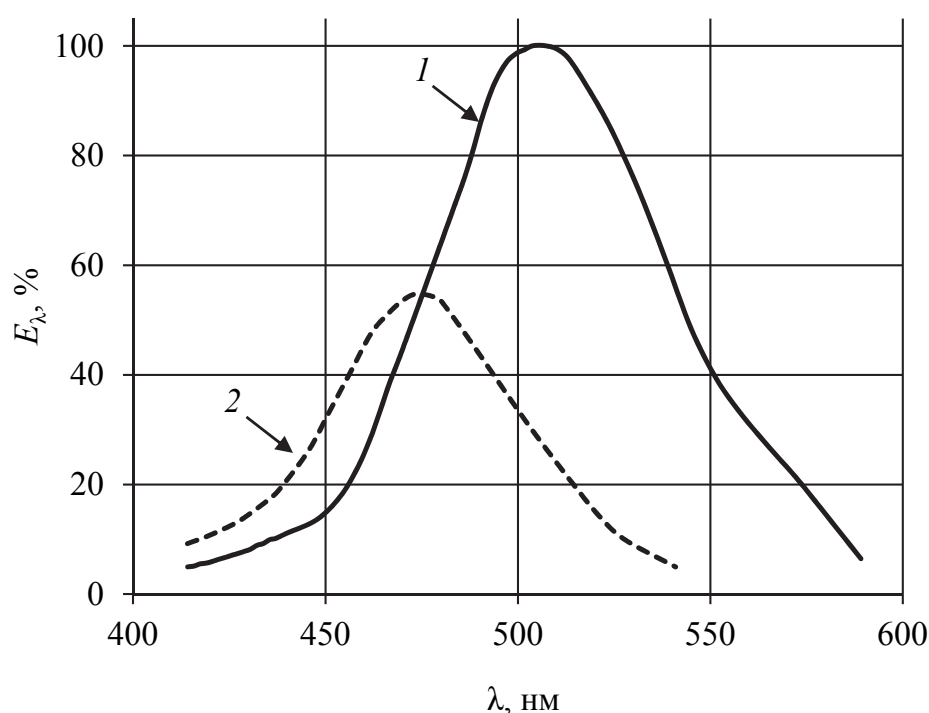


Рис. 5.9. Влияние температуры прокаливания на самоактивированную люминесценцию сульфида цинка: 1 — при  $900^\circ\text{C}$ ; 2 — при  $1100^\circ\text{C}$  [8]

Положение максимума полосы самоактивированной люминесценции зависит от температуры прокаливания и природы используемых плавней. Это связано с образованием разных кристаллических модификаций сульфида цинка. При низких температурах преимущественно формируется кубическая структура сфалерита, а при высоких — гексагональная структура вюрцита. Помимо различия спектров свечения эти модификации обладают разной устойчивостью к механическому истиранию и электронной бомбардировке.

Гексагональная модификация более устойчива к возбуждению электронным пучком, но менее стабильна при механическом истирании: происходит резкое падение яркости при размоле люминофора.

Позднее в работах по изучению спектров люминесценции монокристаллов сульфида цинка и  $\text{ZnS} : \text{Cl}$  вместо одной самоактивированной полосы обнаружено несколько полос, на интенсивность и форму которых существенное влияние оказывали нарушения стехиометрии сульфида цинка. Этими опытами ставится под сомнение гипотеза о том, что самоактивированная люминесценция обусловлена только одним центром свечения, рассмотренным выше. Показано также, что при охлаждении халькогенидного люминофора полосы самоактивированной люминесценции смещаются в длинноволновую область, а полосы активированного кристалла при этом обычно смещаются в коротковолновую область.

У многих соединений  $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$  в спектре поглощения у длинноволновой границы основного поглощения обнаружены отдельные хорошо различимые узкие полосы. Подробно они исследованы у сульфида кадмия, у которого одновременно с ними при низких температурах появляется *линейчатый спектр излучения*, получивший название *краевой люминесценции*. Это излучение связывают с рекомбинацией свободного электрона с дыркой, захваченной на уровне вблизи валентной зоны. У активированных люминофоров краевое излучение замаскировано свечением активатора. Краевая люминесценция наблюдается при низких температурах у сульфида цинка (380–390 нм), у селенида цинка (460–470 нм) и у сульфида кадмия (520 нм).

**Влияние основного вещества.** Спектральный состав излучения люминофора зависит от состава основного вещества. Например,  $\text{ZnS} : \text{Mn}$  имеет максимум свечения при 585 нм, а люминофор  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4 : \text{Mn}$  – при 525 нм. У твердых растворов  $\text{ZnS}-\text{CdS}$  и  $\text{ZnS}-\text{ZnSe}$  положение максимумов на кривых излучения и сами кривые последовательно перемещаются в длинноволновую область с увеличением содержания  $\text{CdS}$  или  $\text{ZnSe}$ . Поэтому с одним и тем же активатором, например серебром, можно приготовить люминофоры с различным цветом свечения: от синего  $\text{ZnS} : \text{Ag}$  ( $\lambda_{\text{max}} = 460$  нм) до красного  $\text{CdS} : \text{Ag}$  ( $\lambda_{\text{max}} = 630$  нм). Спектры люминесценции  $\text{ZnS}-\text{CdS} : \text{Ag}$  люминофоров приведены на рис. 5.10.

При использовании твердых растворов можно в широких пределах изменять не только спектральный состав, но и инерционные характеристики люминофоров. Например, можно получить люминофор с зеленым цветом свечения ( $\lambda_{\text{max}} = 520$  нм), вводя медь

в сульфид цинка или вводя серебро в твердый раствор ZnS–CdS. Эти препараты не отличаются друг от друга по спектру свечения, но имеют существенные различия по длительности послесвечения.

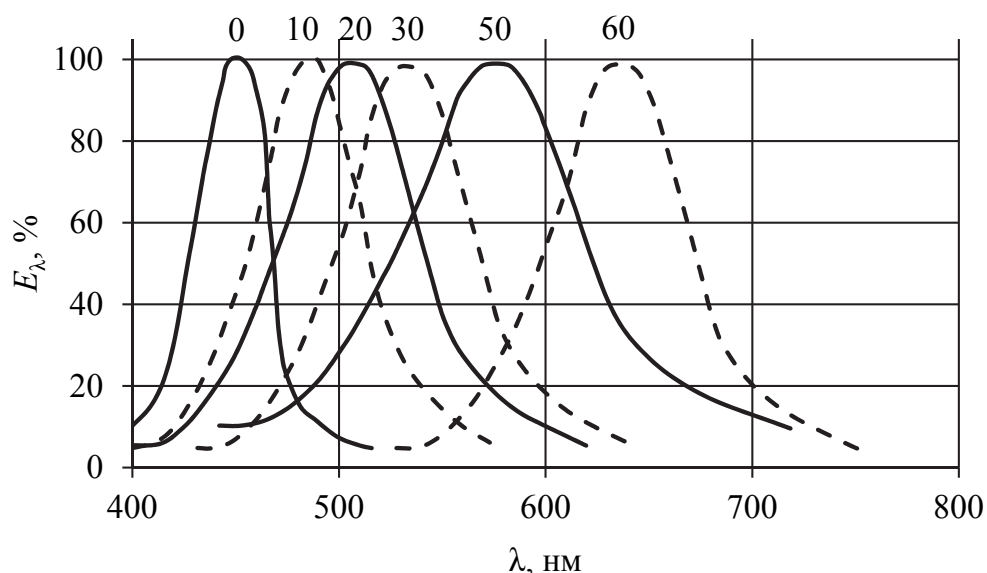


Рис. 5.10. Спектры катодолуминесценции ZnS–CdS : Ag (цифры на кривых указывают процентное содержание CdS) [2]

Спектры излучения люминофоров расположены, как правило, в видимой части спектра, в то время как спектры поглощения приходятся на ультрафиолетовую или близлежащую к ней область, следовательно, энергия испускаемого кванта меньше энергии поглощенного кванта. На эту закономерность впервые указал Стокс в 1852 г.

У рекомбинационных люминофоров, в отличие от внутрицентровых, непосредственная связь спектров поглощения и излучения отсутствует. Нередко полосы поглощения отделены от полос излучения значительными спектральными интервалами. Однако у некоторых люминофоров наблюдается наложение длинноволновой части спектра поглощения на коротковолновую часть спектра излучения (рис. 5.11).

**Антистоксовая люминесценция.** Сообщения об антистоксовой люминесценции в сульфидах цинка и кадмия появились в 1959 г. В поликристаллическом CdS при возбуждении ИК-излучением с длиной волны 960 нм наблюдалось при 80 К зеленое свечение в полосе 525 нм. Позднее эти результаты были подтверждены на сульфидах и селенидах цинка и кадмия. Эффективность преобразования ИК-излучения в видимое достигала значительной величины, но яркость свечения была низкой из-за слабого поглощения ИК-лучей люминофором.

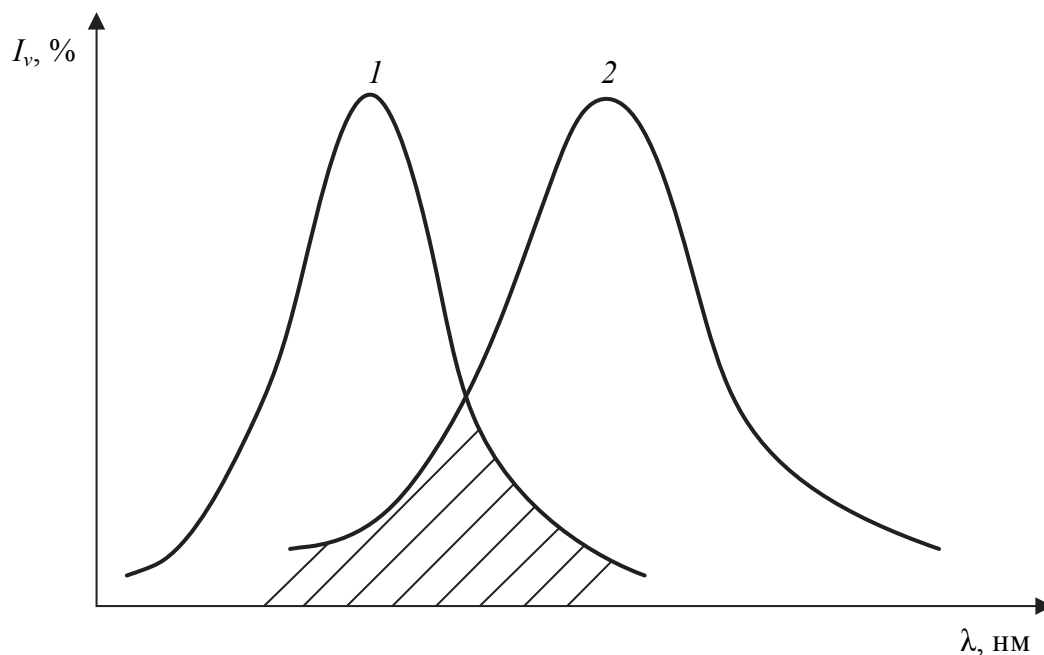


Рис. 5.11. Соотношение спектров поглощения (1) и излучения (2) (область антистоксовой люминесценции заштрихована) [8]

В 1966 г. В. В. Овсянкин и П. П. Феофилов при изучении люминесценции активированного РЗЭ фторида бария и Ф. Озель при исследовании натрий-иттербий вольфрамата обнаружили, что видимая люминесценция  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Ho}^{3+}$  и  $\text{Tm}^{3+}$  возрастает почти на два порядка при введении в основу люминофора ионов  $\text{Yb}^{3+}$ .

После этих работ антистоксовые люминофоры стали применяться в электронных приборах. На их основе созданы светодиоды с зеленым, голубым и красным свечением на базе ИК-диодов из арсенида галлия, покрытых слоем соответствующего люминофора. Антистоксовые люминофоры получены на основе фторидов, оксихлоридов, окисульфидов и различных оксидных систем РЗЭ. В качестве активаторов используют эрбий (зеленое и красное свечение) и тулий (голубое свечение). В качестве сенситизатора во всех случаях применяют иттербий.

### 5.1. Определение цвета свечения люминофора методом цветowych координат

Цвет свечения люминофора характеризуется положением длины волны, соответствующей максимуму спектральной кривой. Однако с появлением цветного телевидения для обеспечения на экране кинескопа качественного изображения потребовалось

кроме определенного цвета свечения обеспечить насыщенность этого цвета.

Любой спектр люминесценции можно представить как состоящий из суммы монохроматических излучений. Глаз человека реагирует на электромагнитное излучение в диапазоне 400–700 нм, восприятие которого вызывает ощущение цвета. В то же время это ощущение для источников излучения с разными длинами волн будет различным: колебания с длинами волн 610–700 нм воспринимаются как красный цвет разных оттенков, 459–490 нм – как синий, 500–550 нм – как зеленый. Однако человек обладает способностью не только воспринимать глазом излучение с определенной длиной волны как монохроматическое, но при помощи центральной нервной системы синтезировать совокупность различных излучений в виде восприятия одного цветового тона.

Ощущение цвета, вызываемое некоторым излучением, зависит не только от его спектрального состава, но и от индивидуальных особенностей наблюдателя и в значительной мере от условий зрительной адаптации. В колориметрии известен метод однозначной количественной оценки цвета, разработанный в XIX в. и использующий в качестве эталона некоторый средний глаз в условиях адаптации, считающейся нормальной для цветовых измерений. Процесс восприятия цвета глазом объясняется трехцветной теорией зрения, предложенной М. В. Ломоносовым и затем подробно разработанной Т. Юнгом и Г. Гельмгольцем. Согласно этой теории, цветовоспринимающий аппарат содержит нервные окончания трех родов. Воспринимаемый глазом свет раздражает три рода нервных окончаний одновременно, и совокупность трех различных возбуждений ощущается как один цвет. Это свойство зрительного аппарата используется при создании цветного изображения в фотографии, кино, живописи, телевидении.

Если источник излучения имеет сложный спектральный состав, то зрительный аппарат человека будет ощущать его цветовой тон так же, как цвет некоторого монохроматического источника определенной длины волны. Наибольшее количество цветовых оттенков воспроизводится, если в качестве исходных спектральных цветов взяты синий, зеленый и красный, что согласуется с трехкомпонентной теорией цветового зрения. Любой из этих цветов нельзя получить смешением двух остальных, т. е. они являются взаимно независимыми, поэтому их называют основными цветами.

Основываясь на этих данных, в середине XIX в. математик Г. Г. Грассман сформулировал три основных закона смешения цветов, на которых базируется колориметрия:

1. Любой цвет может быть получен путем смешения в определенных пропорциях трех линейно независимых специально подобранных цветов.

2. При непрерывном изменении спектрального состава излучения непрерывно изменяется и его цвет.

3. Смешанный цвет определяется цветами смешиваемых излучений и не зависит от их спектрального состава.

Эти законы смешения лежат в основе построения всех цветовых систем. Из законов смешения следует, что, выбирая три каких-либо линейно независимых цвета в качестве основных, можно, смешивая их в различных количествах, получить любой реально существующий цвет.

Согласно трехкомпонентной теории зрения, любой цвет ( $\text{Ц}$ ) можно представить в виде следующего выражения:

$$\text{Ц} = xX_c + yY_z + zZ_k, \quad (5.3)$$

где  $x, y, z$  – координаты цветности соответственно;  $X_c, Y_z, Z_k$  – основные цвета (синий, зеленый и красный соответственно).

В качестве основных цветов  $X_c, Y_z, Z_k$  выбраны три линии ртутного разряда:  $\lambda = 435,8$  нм (синяя),  $\lambda = 546,1$  нм (зеленая),  $\lambda = 700$  нм (красная). Величины  $x, y, z$  связаны уравнением

$$x + y + z = 1. \quad (5.4)$$

Из формулы (5.4) видно, что цвет характеризуется двумя независимыми координатами цветности, а третья полностью определяется ими. Один и тот же цвет может быть создан излучениями различных спектральных составов, т. е. цвет не определяет однозначно спектр излучения, но заданный спектральный состав однозначно определяет цвет. На базе этих закономерностей разработана система  $XYZ$ , принятая Международным комитетом по освещению (МКО) в 1931 г. для количественной оценки цвета.

Система  $XYZ$  удовлетворяет следующим требованиям:

– координаты цветностей всех реальных цветов лежат внутри цветового треугольника, т. е. положительны;

– количественную сторону цвета определяет одна компонента цвета  $Y$ ;

– световой поток единичного цвета  $Y$  равен 680 лм, световые потоки единичных цветов  $X = Z = 0$ ;

- координаты цветности белого равноэнергетического источника  $E$  с  $T_{\text{ц}} = 5000 \text{ К}$  удовлетворяют равенству:  $x = y = z = 1/3$ ;
- высокая точность оценки цвета обеспечивается при невысокой точности расчета координат цвета.

Вид цветового графика в координатах  $XYZ$  представлен на рис. 5.12.

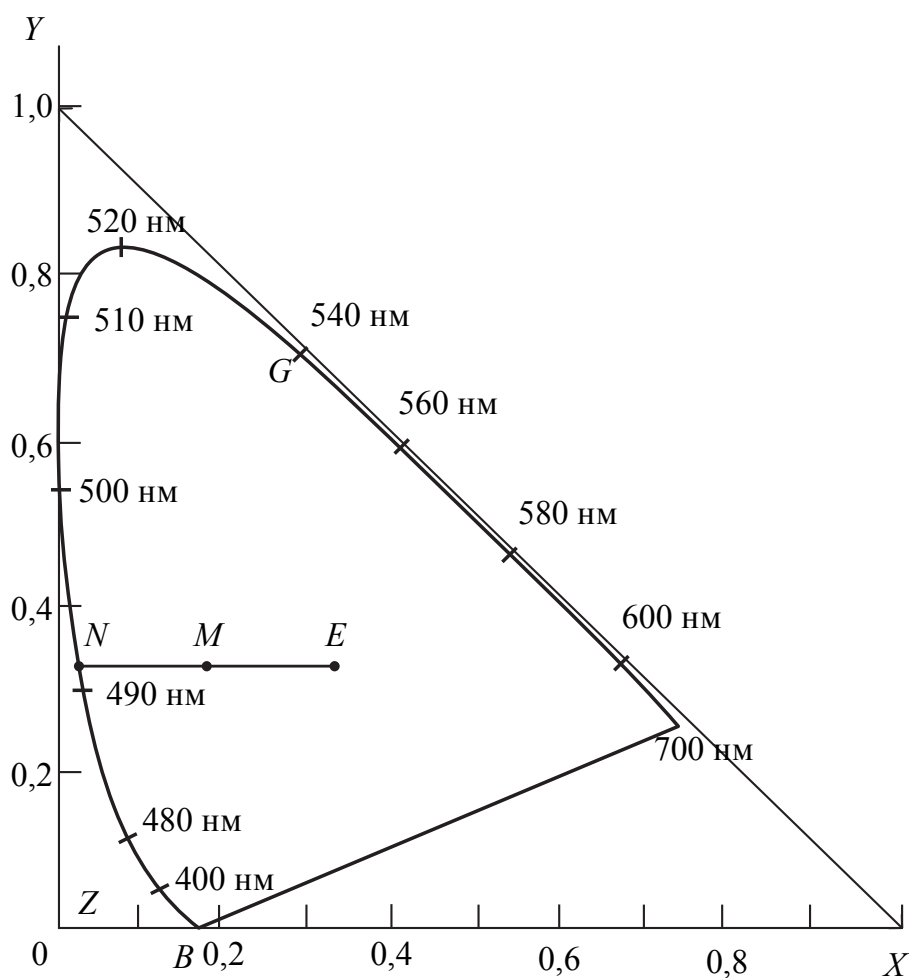


Рис. 5.12. Цветовой треугольник в координатах  $XYZ$

Линия, являющаяся геометрическим местом точек цветности монохроматических излучений и замкнутая линией пурпурных оттенков, называется локусом. На линии локуса указано положение различных спектрально чистых цветов спектра от фиолетового 400 нм до красного 700 нм. Любые точки, расположенные внутри локуса, представляют собой смесь некоторых исходных спектральных цветов К (красного), С (синего), З (зеленого). Нетрудно убедиться, что все цветовые оттенки, лежащие внутри треугольника, могут быть получены смешением в различных пропорциях

трех излучений – К, З, С. Чем больше площадь этого треугольника, тем большее количество цветовых оттенков может воспроизводить данная система. Из этих соображений точки выбираемых основных цветов для систем отображения информации должны быть как можно дальше удалены друг от друга и лежать на спектральной кривой.

Значения цветовых координат, принятых в цветном телевидении, представлены ниже в таблице.

**Цветовые координаты основных цветов,  
принятые в цветном телевидении**

Цвет	Тип люминофора	$X$	$Y$
Синий (С)	КТЦ-450	$\leq 0,14$	$\leq 0,06$
Зеленый (З)	КТЦ-530	$\leq 0,30$	$\leq 0,60$
Красный (К)	КТЦ-610	$\geq 0,65$	$\leq 0,35$

Однако в реальных условиях монохроматические излучатели трудно воспроизводимы технически, а яркость их по мере приближения к кривой спектральных цветов заметно уменьшается из-за узкой полосы излучаемого спектра. Реальное положение вершин цветового треугольника телевизионного экрана выбирается исходя из компромисса между двумя условиями: обеспечением необходимых яркости и насыщенности.

Опыт показывает, что если источник имеет сложный спектральный состав, то зрительный аппарат человека будет ощущать цветовой тон так же, как цвет некоторого монохроматического источника с определенной длиной волны. Однако для правильного воспроизведения цвета недостаточно воссоздать только цветовой тон излучения. Глаз различает чрезвычайно большое количество излучений, сходных по цветовому тону, но отличающихся так называемой насыщенностью цвета. В природе практически не существует предметов, цвет которых в точности соответствует какому-либо спектральному. В то же время все реально существующие цветовые оттенки могут быть субъективно воспроизведены совокупностью белого цвета и какого-либо спектрального.

Возьмем на рис. 5.12 (см. на с. 99) точку  $E$  в области белого цвета и произвольно выбранную точку  $M$  в пределах линии локуса. Для определения цветовых характеристик этой точки соединим точки  $E$  и  $M$  прямой и продолжим ее до пересечения с линией спектральных цветов (точка  $N$ ). Цветовой фон точки  $M$ , как и

любой другой, на этой линии будет определяться положением точки  $N$ . Насыщенность же цвета в точке  $M$  будет определяться отношением отрезков  $EM$  и  $MN$ , выраженных в процентах. Так, например, если точка  $M$  будет располагаться на линии спектральных цветов ( $ME = NE$ ), насыщенность будет составлять 100%. Если она будет совпадать с точкой  $E$  ( $EM = 0$ ), насыщенность будет равна нулю. Очевидно, что эта количественная оценка будет зависеть от положения точки  $E$ , т. е. от выбора опорного белого цвета.

Белый цвет на экране приемника служит фоном, на котором формируется цветное изображение. В центральной части цветового треугольника МКО существует достаточно большая область цветов, которые воспринимаются зрительным аппаратом человека как белые с различными цветовыми оттенками. В то же время большинство передаваемых на экране сюжетов содержит малонасыщенные цвета, прилегающие к этой области. Поэтому выбор белого цвета в качестве опорного играет существенную роль в правильности воспроизведения цветового изображения.

В качестве таких опорных белых цветов обычно используются цвета, соответствующие стандартизированным МКО источникам излучения:

1) источнику  $C$  ( $T_{\text{ц}} = 6774 \text{ K}$ ) с цветовыми координатами  $X_c = 0,310$ ,  $Y_c = 0,315$ ;

2) источнику  $D$  ( $T_{\text{ц}} = 6504 \text{ K}$ ) с координатами цветности  $X_d = 0,313$ ,  $Y_d = 0,329$ ;

3) источнику с цветовой температурой  $T_{\text{ц}} = 9300 \text{ K}$ , имеющему цветовые координаты  $X = 0,281$ ,  $Y = 0,311$ .

**Стимуляция и поляризация люминесценции.** Усиление свечения при воздействии другого источника энергии называется стимуляцией люминесценции.

Стимулирующие воздействия могут вызывать изменение температуры, видимое, ИК- и УФ-излучение, электрическое поле, излучение некоторых газов и т. д. Стимуляция люминесценции электрическим полем называется *эффектом Гуддена – Поля*.

Факторы, стимулирующие люминесценцию (изменение температуры, влажности, ИК-излучение, электрическое поле, изменение внешнего давления, присутствие некоторых газов), при определенных условиях могут уменьшить интенсивность свечения или совсем прекратить его. Например, присутствие кислорода снижает интенсивность фотолюминесценции, а присутствие воды усиливает ее; наличие электрического поля, перпендикулярного

поверхности люминофора, тушит радикалолюминесценцию, а изменение направления поля на обратное усиливает ее.

Излучение, возникающее при люминесценции при некоторых условиях, может быть поляризованным (обычно это линейная поляризация, редко – циркулярная). Для поляризации люминесценции необходимо, чтобы люминофор обладал либо собственной, либо наведенной анизотропией. Поляризованные люминофоры получают при механическом воздействии, с помощью сильных электрических и магнитных полей, в потоке жидкости. Поляризация фотолюминесценции обнаруживается при возбуждении поляризованным светом, магнитных полей, в потоке жидкости.

## **5.2. Характеристики эффективности люминофоров**

*Энергетический и квантовый выход люминесценции.* Эффективность люминофора характеризуется степенью преобразования возбуждающей энергии в излучение. Одной из наиболее важных задач химии и технологии люминофоров является достижение возможно более высокой степени превращения энергии возбуждающего излучения в энергию люминесценции, т. е. увеличение выхода люминесценции. Наибольший выход люминесценции наблюдается при поглощении возбуждающей энергии самим центром свечения. В случае поглощения основным веществом резко возрастают потери энергии при передаче ее излучающим центрам, соответственно, выход люминесценции уменьшается.

Различают энергетический выход и квантовый. *Энергетическим выходом люминесценции* называется отношение энергии люминесценции к поглощенной энергии:

$$\eta_{\text{эн}} = \frac{E_{\text{л}}}{E_{\text{п}}}, \quad (5.5)$$

где  $E_{\text{л}}$  – количество излученной люминофором энергии;  $E_{\text{п}}$  – количество поглощенной энергии. Потери поглощаемой люминофором энергии при передаче ее излучающим центрам приводят к тому, что величина энергетического выхода всегда меньше единицы. Самая большая величина  $\eta_{\text{эн}}$  была получена Рилем при возбуждении ZnS люминофора  $\alpha$ -частицами. Величина  $\eta_{\text{эн}}$  для ZnS : Ag при фотовозбуждении составляет 0,67; для галофосфата кальция, активированного Sb и Mn, – 0,36.

*Квантовым выходом* называют отношение числа квантов, излучаемых люминофором  $N_{\text{л}}$ , к числу поглощенных квантов  $N_{\text{п}}$ :

$$\eta_{\text{кв}} = \frac{N_{\text{л}}}{N_{\text{п}}}. \quad (5.6)$$

Если обозначить частоты, соответствующие максимумам спектров излучения и поглощения через  $\gamma_{\text{л}}$  и  $\gamma_{\text{п}}$  соответственно, то

$$\eta_{\text{кв}} = \frac{E_{\text{л}} h \gamma_{\text{л}}}{E_{\text{п}} h \gamma_{\text{п}}} = \frac{\eta_{\text{эн}} \gamma_{\text{п}}}{\gamma_{\text{л}}} = \frac{\eta_{\text{эн}} \lambda_{\text{л}}}{\lambda_{\text{п}}}, \quad (5.7)$$

поскольку  $E_{\text{л}} = N_{\text{л}} h \gamma_{\text{л}}$  и  $E_{\text{п}} = N_{\text{п}} h \gamma_{\text{п}}$ .

В случае резонансной люминесценции ( $\lambda_{\text{л}} = \lambda_{\text{п}}$ )  $\eta_{\text{кв}} = \eta_{\text{эн}} = 1$ .

При возбуждении люминесценции светом обычно соотношение  $\gamma_{\text{л}} / \gamma_{\text{п}} < 1$  вследствие стоксового смещения. Поэтому, как следует из соотношения

$$\eta_{\text{эн}} = \frac{\eta_{\text{кв}} \gamma_{\text{л}}}{\gamma_{\text{п}}}, \quad (5.8)$$

энергетический выход меньше квантового.

При других видах возбуждения появляются дополнительные потери энергии. Возбуждение люминесценции фотонами или частицами высоких энергий способствует возникновению большого числа электронно-дырочных пар. Учет закона сохранения импульса приводит к *выводу*, что минимальный избыток энергии электрона, необходимый для дальнейшей ионизации решетки, в 1,5 раза больше ширины запрещенной зоны  $E_g$ . Для полупроводниковых кристаллофосфоров энергия, теряемая дыркой, также составляет  $1,5E_g$ . В результате избыточная энергия электронно-дырочной пары колеблется от 0 до 3 эВ, в среднем ее принимают равной  $1,5E_g$ .

После передачи избытка энергии решетке, вследствие чего электрон опускается на дно зоны проводимости, а дырка поднимается к верхнему краю валентной зоны (этот процесс носит название *термолизации*), энергия электронно-дырочной пары снижается до  $E_g$ . Потери энергии при этом составляют до 35–50%. Дополнительные неустраняемые потери связаны с тем, что энергия квантов люминесценции всегда меньше  $E_g$ . Эти потери, складывающиеся из потерь при передаче энергии электронно-дырочной пары или экситона центру свечения и тепловых потерь при излучении, обычно называют *стоксовыми*. В итоге максимально возможный энергетический выход люминесценции снижается примерно до 0,3.

Достигнутый в настоящее время энергетический выход некоторых кристаллофосфоров приближается к этому пределу.

Энергетический выход люминесценции при возбуждении электронным пучком представляет собой отношение энергии, испускаемой люминофором, к энергии электронного пучка:

$$B = \frac{E_{\text{л}}}{P} = \frac{E_{\text{л}}}{UI}, \quad (5.9)$$

где  $E_{\text{л}}$  – энергия, излучаемая люминофором;  $P$  – мощность, затрачиваемая на возбуждение люминофора;  $U$  – напряжение на аноде;  $I$  – ток луча. Энергия излучения может быть измерена термoelementом. Величина  $B$  практически всегда получается меньше из-за частичного поглощения света в слое люминофора. Для практических целей часто важнее знать не величину энергетического выхода, а величину светоотдачи  $\eta$ :

$$\eta = \frac{F}{P} = \frac{F}{UI}, \quad (5.10)$$

где  $F$  – световой поток, излучаемый люминофором.

При фотолюминесценции квантовый выход может быть близок к единице. В то же время при рентгенолюминесценции он достигает сотен и тысяч. Это является следствием рассмотренного ранее механизма возбуждающего действия фотонов высокой энергии. Такой процесс называют *фотонным умножением*, поскольку один фотон поглощаемого излучения порождает более одного фотона люминесценции. Фотонное умножение наблюдается у люминофоров с эффективной передачей энергии от основного вещества к центрам свечения и с малыми приповерхностными потерями энергии.

Величина выхода зависит от состава люминофора и условий его синтеза. Большое влияние на выход оказывают концентрация активатора и присутствие в люминофоре посторонних примесей. Кроме того, выход люминесценции зависит от условий возбуждения – рода, интенсивности и длины волны возбуждающего излучения, а также температуры. Так, для люминофора  $\text{ZnS} : \text{Ag}$  величина выхода при фотовозбуждении равна 0,67, а при катодном и рентгеновском – соответственно 0,21 и 0,20. Квантовый выход люминофоров с внутрицентральной люминесценцией в пределах длин волн, соответствующих полосе поглощения (200–250 нм), не зависит от длины волны возбуждающего света (кривая  $I$  на рис. 5.13). У рекомбинационных люминофоров,

например самоактивированного сульфида цинка, в области основной полосы поглощения квантовый выход постоянен, в области поглощения центров он возрастает и затем уменьшается (кривая 2 на рис. 5.13).

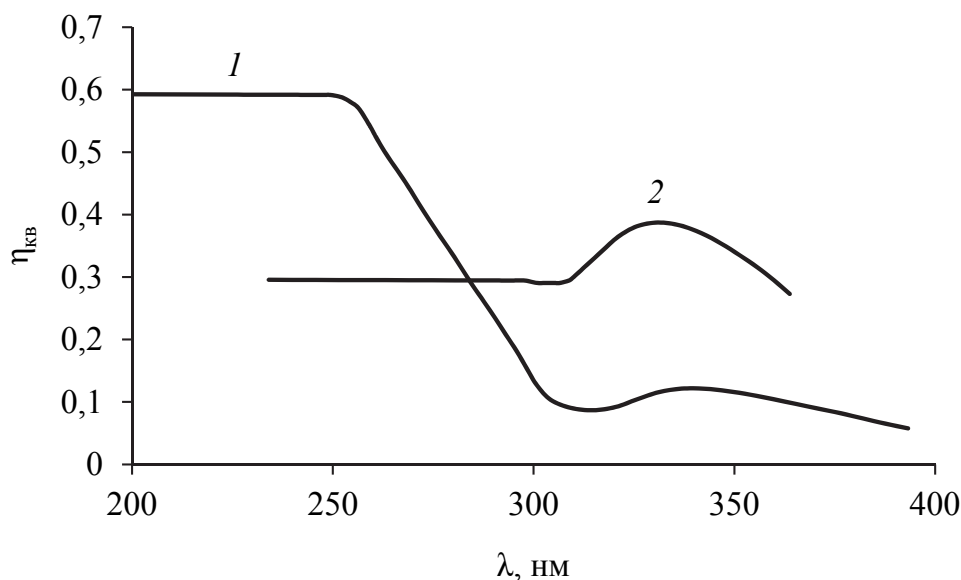


Рис. 5.13. Зависимость выхода люминесценции от длины волны возбуждающего света:  
1 –  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4 : \text{Mn}$ ; 2 –  $\text{ZnS} : \text{Cl}$  [8]

Сильное влияние на выход свечения оказывает температура люминофора. Как правило, с повышением температуры выход свечения уменьшается. Это явление известно под названием *температурного тушения люминесценции*. Данный процесс не сопровождается разрушением люминофора, так как при охлаждении препарата восстанавливается его начальная яркость.

Люминесценция, в отличие от теплового излучения, является неравновесным процессом. В люминофоре существуют локальные области, ответственные за свечение, которые энергетически изолированы от основной массы кристалла. Это означает, что за время пребывания излучающего центра в возбужденном состоянии вероятность отдачи поглощенной энергии в виде кванта люминесценции больше вероятности безызлучательного размена ее между соседними частицами. Вероятность излучательных переходов от температуры практически не зависит, а вероятность передачи энергии решетке с повышением температуры растет, результатом чего является уменьшение выхода свечения при нагревании люминофора.

Температурная зависимость выхода свечения различна при возбуждении основного вещества и активатора. Если поглощение энергии возбуждения происходит в основном веществе, то зависимость выхода свечения от температуры имеет вид, представленный на рис. 5.14, где в широком интервале температур выход свечения остается постоянным, а при более высоких температурах резко падает.

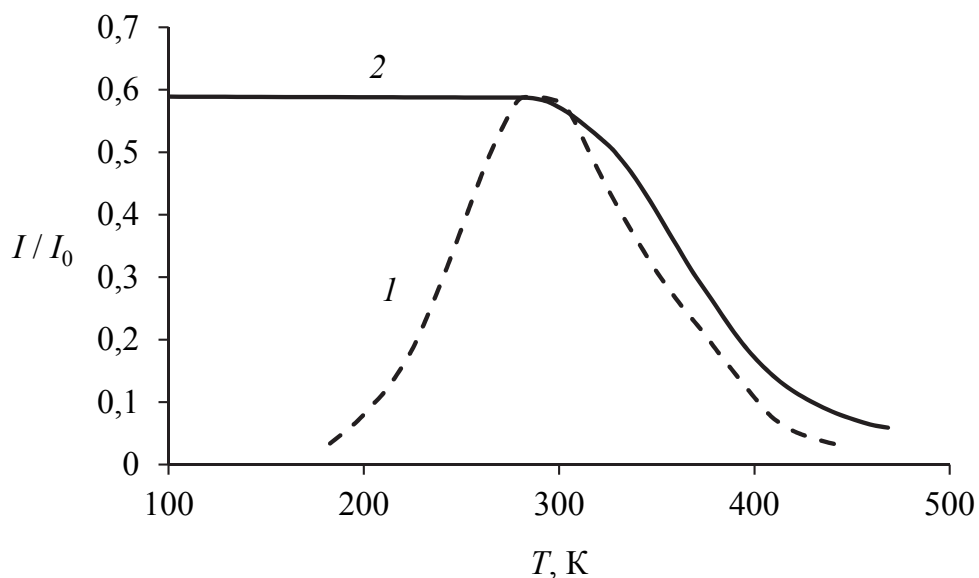


Рис. 5.14. Зависимость свечения от температуры:  
 1 – поглощение энергии возбуждения активатором;  
 2 – основным веществом [8]

Температуры, при которых происходит тушение люминесценции, для разных люминофоров значительно отличаются между собой. Так, у самоактивированного  $\text{ZnS} : \text{Cl}$  тушение наступает при  $100^\circ\text{C}$ , у  $\text{ZnS} : \text{Cu}$  – при  $320^\circ\text{C}$ , у арсената магния, активированного  $\text{Mn}$ , – при  $550^\circ\text{C}$ . За температуру тушения люминесценции принимают обычно такую, при которой яркость падает до 1–5% от начальной яркости при комнатной температуре.

Х. Пейру, исследуя температурную зависимость фотолюминесценции при возбуждении в области фундаментального поглощения и поглощения активатором, установил следующую закономерность, известную под названием *эффекта Пейру* (рис. 5.14).

При поглощении энергии излучающими центрами выход свечения с повышением температуры увеличивается и при некоторой температуре достигает такой же величины, как и при поглощении энергии в основном веществе. При дальнейшем повышении

температуры происходит тушение люминесценции по одинаковому закону для обоих случаев возбуждения.

При возбуждении люминофора в области поглощения активатором яркость свечения при изменении температуры люминофора проходит через максимум, который для разных люминофоров также приходится на температуры, заметно отличающиеся друг от друга. Для самоактивированного  $\text{ZnS} : \text{Cl}$  максимальная яркость наблюдается при  $-70^\circ\text{C}$ , у  $\text{ZnS} : \text{Cu}$  – при  $200^\circ\text{C}$ .

### **5.3. Методы оценки эффективности люминофоров**

При использовании люминофоров световой поток, излучаемый его поверхностью и регистрируемый глазом или приборами, зависит не только от энергетического выхода люминесценции, но и от ряда других факторов. Во-первых, не вся подводимая энергия может им поглощаться; во-вторых, часть излучаемого света может теряться в слое люминофора за счет поглощения и рассеяния. Примером является свечение экрана электронно-лучевых приборов, наблюдаемое со стороны, противоположной возбуждению. Величина этих потерь зависит от толщины слоя люминофора и технологии изготовления экрана. Поэтому на практике для оценки яркости экранов электронно-лучевых трубок и люминесцентных ламп пользуются понятием светоотдачи.

**Светоотдачей** называется отношение величины излучаемого люминофором светового потока к падающей на него мощности возбуждения. Светоотдача выражается в люменах на ватт (лм/Вт). Иногда удобнее определять не световой поток, излучаемый люминофором, а силу света. В этом случае светоотдача выражается в свечах на ватт (св/Вт). Для характеристики эффективности самих люминофоров определяется интенсивность или яркость свечения. Термин «яркость» применяется, когда люминофор излучает в видимой области спектра. Единица яркости имеет размерность кандела на квадратный метр ( $\text{кд}/\text{м}^2$ ).

Интенсивность люминесценции люминофоров с внутрицентровым механизмом свечения возрастает пропорционально увеличению интенсивности возбуждающего света. Зависимость интенсивности излучения рекомбинационных люминофоров от интенсивности возбуждения является более сложной. У ряда люминофоров на основе  $\text{ZnS}-\text{CdS} : \text{Ag}$  с добавками никеля имеет

место сверхлинейная зависимость интенсивности люминесценции от интенсивности возбуждающего света.

На заводах-изготовителях люминофоров яркость свечения исследуемого люминофора характеризуется путем сравнения ее с яркостью эталона при одних и тех же условиях возбуждения. В технических условиях на люминофоры характеристика их яркости указывается в процентах от яркости эталона. Эталон (яркость которого при фиксированных условиях возбуждения принимается за 100%) служит обычно партия того же люминофора, которая выбирается по согласованию с заказчиком.

Для измерений относительной яркости свечения люминофоров используются фотометры различных типов. Наиболее распространенным является фотометр визуального наблюдения. В других моделях фотометров световые потоки от люминофоров регистрируются сурьмяноцезиевыми фотоэлементами. Если для измерений яркости свечения люминофоров применять селеновый фотоэлемент с фильтром, который приводит кривую спектральной чувствительности фотоэлемента к кривой видности человеческого глаза (фотоэлемент с корректирующим фильтром), то получится характеристика визуальной яркости.

На практике чаще всего в качестве приемников излучения люминофоров используются приборы, обладающие определенной спектральной чувствительностью. Такими селективными приемниками являются фотопластинка, фотоэлемент и человеческий глаз, поэтому при многих световых измерениях необходимо принимать во внимание особенности человеческого глаза.

Глаз реагирует на излучение от 380 до 760 нм, которое составляет видимую область спектра. С этой точки зрения необходимо рассматривать не просто восприятие энергии, а световое восприятие ее глазом. Чувствительность глаза к свету различной длины волны характеризуется кривой видности. Чтобы перейти от энергетической яркости к визуальной, необходимо ординаты спектральной кривой люминофора перемножить на соответствующие ординаты кривой видности.

***Инерционные свойства свечения.*** Инерционные свойства свечения характеризуют длительность свечения люминофора после прекращения возбуждения и время нарастания яркости с начала возбуждения до установления стационарного (неизменяющегося со временем) свечения при выбранных условиях возбуждения. Другими словами, инерционные свойства свечения люминофоров

проявляются в постепенном нарастании яркости в начале возбуждения и постепенном спаде свечения после прекращения возбуждения.

Законы разгорания и затухания люминесценции различны для разных классов люминофоров. Характер изменения интенсивности свечения от времени возбуждения для люминофоров с внутрицентровым механизмом свечения представлен на рис. 5.15.

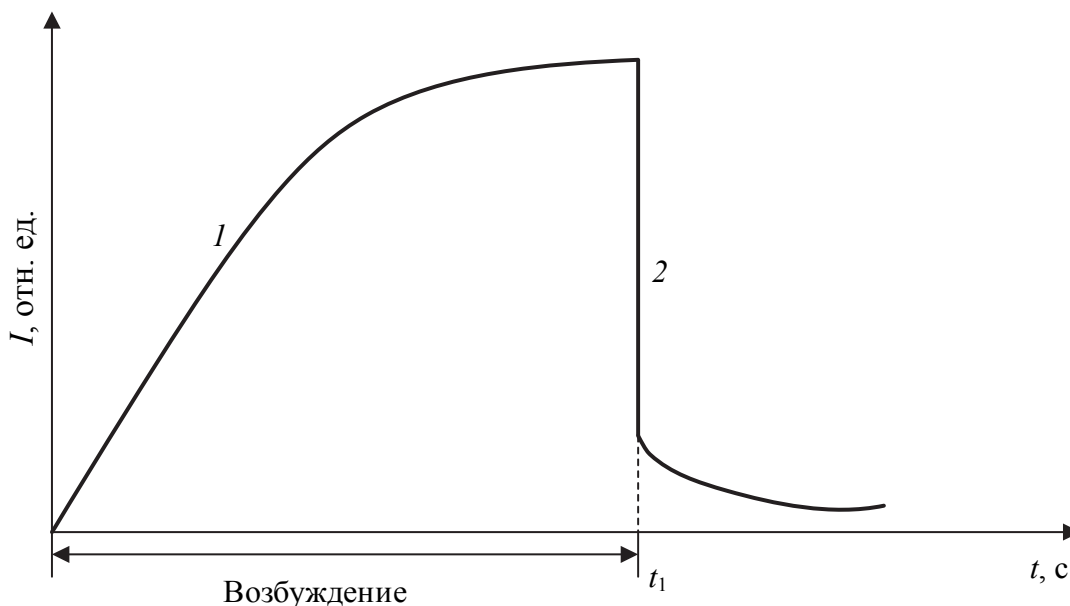


Рис. 5.15. Кривые разгорания (1) и затухания (2) свечения люминофоров с преимущественно внутрицентральной люминесценцией [8]

После прекращения возбуждения число возбужденных центров  $n$  в процессе затухания будет уменьшаться по закону:

$$\frac{dn}{dt} = -\alpha n, \quad (5.11)$$

где  $\alpha = 1 / \tau$  — вероятность уменьшения числа возбужденных центров, а  $\tau$  — время жизни центра в возбужденном состоянии.

Отсюда

$$n = n_0 e^{-\alpha \tau}. \quad (5.12)$$

Интенсивность свечения изменяется по такому же экспоненциальному закону:

$$I_\tau = I_0 e^{-\alpha \tau}, \quad (5.13)$$

где  $I_\tau$  и  $I_0$  — интенсивности свечения в момент времени  $\tau$  и в начальный момент времени после прекращения возбуждения соответственно.

По экспоненциальному закону затухают люминофоры на основе силикатов, фосфатов, германатов, арсенатов. При наличии у люминофоров с внутрицентральной люминесценцией двух активаторов (например, галофосфат кальция, активированный Sb и Mn) свечение каждого из них затухает по экспоненциальному закону. У некоторых люминофоров (например,  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4 : \text{Mn}$ ) наблюдается сложный характер затухания: на начальных стадиях – экспоненциальный, а на последующих – гиперболический, зависящий от температуры.

У люминофоров с внутрицентральной люминесценцией скорость затухания не зависит от интенсивности возбуждающего света и температуры, а у рекомбинационных люминофоров такая зависимость имеется.

Из рис. 5.16 следует, что чем меньше интенсивность возбуждающего света, тем длительнее процесс разгорания люминофора.

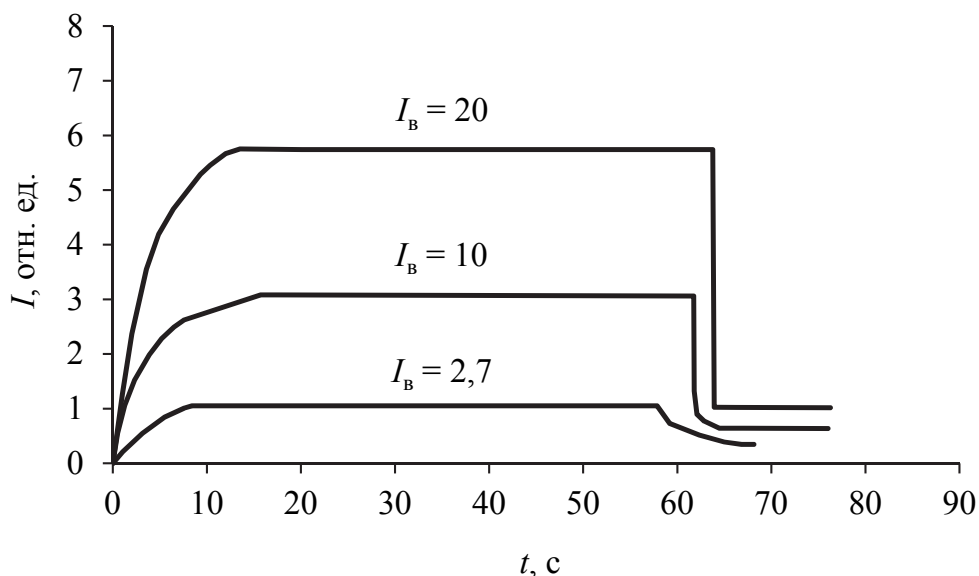


Рис. 5.16. Кривые разгорания и затухания свечения рекомбинационных люминофоров при разных интенсивностях возбуждающего излучения [8]

Время достижения стационарного свечения у рекомбинационных люминофоров намного больше, чем у люминофоров с внутрицентровым механизмом свечения.

Исследование разгорания таких люминофоров, как  $\text{ZnS} : \text{Cu}$  и  $\text{ZnS} : \text{Ag}$ , показало, что на начальных стадиях оно протекает по закону, близкому к экспоненциальному, причем время жизни центра в возбужденном состоянии уменьшается с увеличением времени.

Затухание рекомбинационных люминофоров после прекращения возбуждения имеет более сложный характер. Вероятность

рекомбинации у люминофоров данного класса зависит от двух величин – концентрации свободных электронов, появившихся в зоне проводимости после ионизации центров, и концентрации оставшихся положительных ионов.

У реальных люминофоров закон затухания обычно связан с присутствием в люминофорах электронных ловушек различной глубины, и кинетика свечения определяется распределением электронов между центрами свечения и ловушками. М. Д. Фок показал, что если большая часть электронов из зоны проводимости рекомбинирует с ионизованными центрами, минуя ловушки, то закон затухания будет экспоненциальным (это соответствует начальному участку на кривой затухания). По мере затухания люминесценции число ионизованных центров уменьшается, и вероятность локализации электронов на ловушках становится больше вероятности их рекомбинации с ионизованными центрами. В этом случае закон затухания будет гиперболическим с дробным показателем степени  $1 < n < 2$ .

Ход кривой затухания зависит от интенсивности возбуждения и температуры. Скорость затухания растет с увеличением интенсивности возбуждающего излучения и с повышением температуры. Зависимость интенсивности свечения от времени возбуждения показана на рис. 5.17.

Такая зависимость означает, что не вся подводимая к люминофору энергия преобразуется в люминесценцию. За время возбуждения люминофор высвечивает энергию, пропорциональную площади  $S$ .

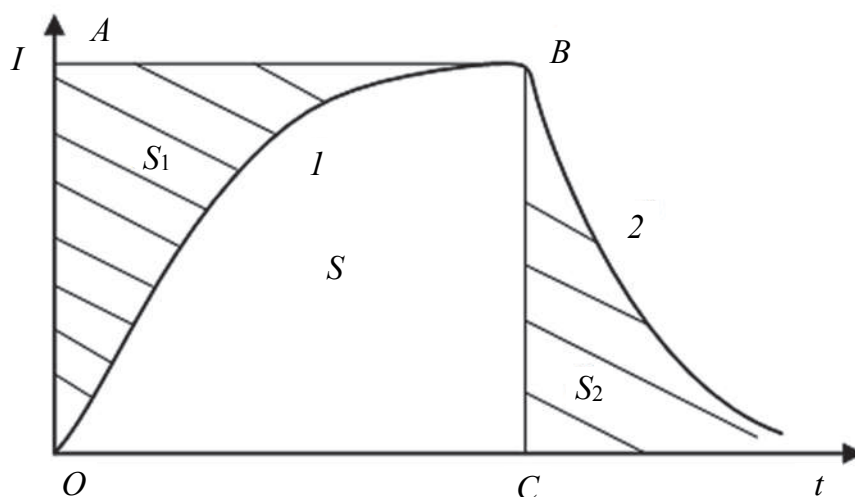


Рис. 5.17. Кривые нарастания (разгорания) свечения (1) и затухания (2):

$S$  – количество высвечиваемой энергии;

$S_1$  – запасаемая светосумма;  $S_2$  – количество энергии, высвечиваемой после прекращения возбуждения [8]

Площадь  $S$  меньше площади прямоугольника  $OABC$  на величину площади  $S_1$ , характеризующей количество энергии, запасенной в люминофоре. Это количество энергии, накапливаемой в люминофоре при возбуждении, называют светосуммой, которая высвечивается люминофором после прекращения возбуждения. Опыт показывает, что обычно  $S_2 < S_1$ , что свидетельствует о существовании безызлучательных переходов, т. е. о неполном превращении запасенной люминофором энергии в световую. Запасаемая светосумма зависит от природы люминофора, интенсивности возбуждения и температуры. При увеличении интенсивности возбуждения максимальная яркость свечения достигается быстрее, а запасаемая светосумма уменьшается.

Температурная зависимость инерционных свойств свечения люминофоров была исследована впервые Ф. Ленардом и Р. Томашеком. Ими было показано, что спектр свечения при возбуждении люминофора может состоять из нескольких полос, обычно входящих в спектр послесвечения. Если инерционные свойства этих полос различны, то спектр послесвечения на разных стадиях затухания будет изменяться. Примером является люминофор  $\text{ZnS} : \text{Cu}$  при наличии в его спектре двух полос: голубой самоактивированной и зеленой медной. Вследствие большой инерционности последней в спектре послесвечения присутствует одна зеленая полоса.

Зависимость длительности послесвечения рекомбинационных люминофоров от температуры имеет вид кривой с максимумом, т. е. как повышение, так и понижение температуры приводит к сокращению времени послесвечения. При увеличении температуры длительность послесвечения люминофора сокращается вследствие возрастания вероятности теплового освобождения электронов из электронных ловушек. Если энергия тепловых колебаний становится соизмеримой с энергетическим расстоянием самых глубоких ловушек, присутствующих в люминофоре, то при возбуждении люминофора не будет происходить запасаения светосуммы и у люминофора отсутствует послесвечение. При низких температурах, наоборот, вероятность освобождения электронов даже из самых мелких ловушек становится ничтожно малой, и у люминофора также будет отсутствовать послесвечение.

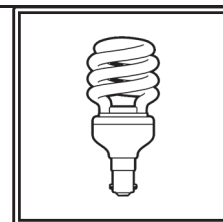
В реальных люминофорах кинетика свечения оказывается сложной из-за присутствия в нем электронных ловушек разной глубины. Поэтому при измерении длительности послесвечения всегда указывается температура, при которой она измерялась.

**См. литературу [2, 6, 8, 9].**

---

---

# ОГЛАВЛЕНИЕ



Предисловие .....	3
Условные обозначения и сокращения .....	6
Раздел 1. Основные понятия и определения, отличие люминесценции от других видов свечения тел .....	8
Раздел 2. Классификация видов люминесценции.....	14
2.1. Классификация люминесценции по способу возбуждения .....	16
2.2. Классификация явлений люминесценции по характеру процессов, вызывающих свечение.....	28
Раздел 3. Основные классы соединений, используемых в качестве основы кристаллофосфоров .....	54
3.1. Халькогениды элементов II группы .....	54
3.2. Фосфаты металлов II группы .....	58
3.3. Силикаты .....	61
3.4. Оксидные системы .....	62
3.5. Вольфраматы и галогениды.....	64
3.6. Соединения редкоземельных элементов .....	68
Раздел 4. Технология люминофоров.....	69
Раздел 5. Основные характеристики люминофоров.....	80
5.1. Определение цвета свечения люминофора методом цветовых координат .....	96
5.2. Характеристики эффективности люминофоров .....	102
5.3. Методы оценки эффективности люминофоров.....	107

Учебное издание

**Мурашкевич** Анна Николаевна

**ТЕХНОЛОГИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ  
ЛЮМИНОФОРОВ**

**В 2-х частях**

**Часть 1**

Учебное пособие

Редактор *Е. С. Ватеичкина*

Компьютерная верстка *Д. С. Жих*

Дизайн обложки *П. П. Падалец*

Корректор *Е. С. Ватеичкина*

Подписано в печать 28.06.2021. Формат 60×84<sup>1</sup>/<sub>16</sub>.

Бумага офсетная. Гарнитура Таймс. Печать ризографическая.

Усл. печ. л. 6,6. Уч.-изд. л. 7,0.

Тираж 50 экз. Заказ .

Издатель и полиграфическое исполнение:

УО «Белорусский государственный технологический университет».

Свидетельство о государственной регистрации издателя,

изготовителя, распространителя печатных изданий

№ 1/227 от 20.03.2014.

Ул. Свердлова, 13а, 220006, г. Минск.